Supplemento ordinario alla "Gazzetta Ufficiale,, n. 145 del 28 maggio 1983

Spedizione in abbonamento postale - Gruppo I

DELLA REPUBBLICA ITALIANA

PARTE PRIMA **Roma - Sabato, 28 maggio 1983** **SI PUBBLICA NEL POMERIGGIO DI TUTTI I GIORNI MENO I FESTIVI**

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DI GRAZIA E GIUSTIZIA - UFFICIO PUBBLICAZIONE DELLE LEGGI E DECRETI - CENTRALINO 65101
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO - LIBRERIA DELLO STATO - PIAZZA G. VERDI, 10 - 00100 ROMA - CENTRALINO 85081

N. 30

DECRETO DEL PRESIDENTE DEL CONSIGLIO DEI MINISTRI 28 marzo 1983.

Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno.

SOMMARIO

LEGGI E DECRETI

DECRETO DEL PRESIDENTE DEL CONSIGLIO DEI MINISTRI 28 marzo 1983.

Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno.

IL PRESIDENTE DEL CONSIGLIO DEI MINISTRI

Visto l'art. 4, ultimo comma, della legge 23 dicembre 1978, n. 833, istitutiva del Servizio sanitario nazionale;

Visto il decreto del Presidente della Repubblica 24 luglio 1977, n. 616, concernente l'attuazione della delega di cui all'art. 1 della legge 22 luglio 1975, n. 382, relativa alle norme sull'ordinamento regionale e sulla organizzazione della pubblica amministrazione;

Visto il decreto del Presidente della Repubblica 15 aprile 1971, n. 322, di approvazione del regolamento per l'esecuzione della legge 13 luglio 1966, n. 615, recante provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico, limitatamente al settore delle industrie;

Sentita la commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico;

Sentito il Consiglio superiore di sanità;

Sentito il Consiglio sanitario nazionale;

Sentito il Consiglio di Stato;

Considerata la necessità di fissare i limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno;

Sulla proposta del Ministro della sanità;

Decreta:

Art. 1.

Il presente decreto fissa i limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e i limiti massimi di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno ed i relativi metodi di prelievo e di analisi al fine della tutela igienico-sanitaria delle persone o comunità esposte.

Art. 2.

Gli allegati I e II sono parte integrante del presente decreto.

Art. 3.

Le regioni controllano il rispetto dei limiti di cui all'allegato I e, ove le concentrazioni superino o rischino di superare i predetti limiti, provvedono a predisporre appositi piani di risanamento per il miglioramento progressivo della qualità dell'aria in modo da consentire il rispetto dei limiti stessi entro e non oltre dieci anni dalla data di entrata in vigore del presente decreto.

Per la predisposizione dei piani di risanamento saranno attivate procedure di consultazione degli enti e dei soggetti tenuti all'esecuzione degli interventi relativi all'applicazione dei piani.

Per l'attuazione di quanto previsto ai precedenti commi le regioni e gli enti locali si avvalgono delle strutture del Servizio sanitario nazionale e dei competenti organismi tecnici statali.

L'applicazione dei provvedimenti adottati ai sensi del presente decreto non deve condurre ad un deterioramento della qualità dell'aria laddove il livello di inquinamento è inferiore ai limiti di cui all'allegato I.

Art. 4.

Con l'entrata in vigore dei limiti di cui all'allegato I cessano di aver vigore i corrispondenti limiti riportati nella tabella dell'art. 8 del decreto del Presidente della Repubblica 15 aprile 1971, n. 322, nell'art. 6 della legge 18 dicembre 1973, n. 880, e nell'art. 9 della legge 2 agosto 1975, n. 393.

Il presente decreto sarà pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana.

Roma, addì 28 marzo 1983

Il Presidente del Consiglio dei Ministri
FANFANI

Il Ministro della sanità
ALTISSIMO

ALLEGATO I

TABELLA *A*

LIMITI MASSIMI DI ACCETTABILITA' DELLE CONCENTRAZIONI E LIMITI MASSIMI DI ESPOSIZIONE RELATIVI AD INQUINANTI DELL'ARIA NELL'AMBIENTE ESTERNO (STANDARDS DI QUALITA') (1).

Inquinante		
Biossido di zolfo espresso come SO_2	Mediana delle concentrazioni medie di 24 ore nell'arco di 1 anno	80 ug/mc
	88° percentile delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno	250 ug/mc
Biossido di azoto espresso come NO_2	Concentrazione media di 1 ora da non superare più 1 volta al giorno	200 ug/mc
Ozono espresso come O_3	Concentrazione media di 1 ora da non raggiungere più di 1 volta al mese	200 ug/mc
Monossido di carbonio espresso come CO	Concentrazione media di 8 ore	10 mg/mc
	Concentrazione media di 1 ora	40 mg/mc
Piombo	Media aritmetica delle concentrazioni medie di 64 ore rilevate in 1 anno	2 ug/mc
Fluoro	Concentrazione media di 24 ore	20 ug/mc
	Media delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate in 1 mese	10 ug/mc
Particelle sospese	Media aritmetica di tutte le concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno	150 ug/mc
	95° percentile di tutte le concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno	300 ug/mc

(1) Tutti i valori limiti riportati riguardano la concentrazione totale dell'inquinante presente nell'aria.

TABELLA *B*

VALORI PER LE CONCENTRAZIONI MASSIME NELL'ARIA DI PRECURSORI DI INQUINANTI CONTENUTI NELLA TABELLA *A* DA ADOTTARSI SUBORDINATAMENTE ALLA CONCORRENZA DI DETERMINATE CONDIZIONI.

Precursore	Valori limite di concentrazione	Condizioni per la validità del valore limite
Idrocarburi totali escluso il metano espressi come *C*	Concentrazione media di 3 ore consecutive in periodo del giorno da specificarsi secondo le zone a cura delle autorità regionali competenti: 200 ug/mc	Da adottarsi soltanto nelle zone e nei periodi dell'anno nei quali si siano verificati superamenti significativi dello standard dell'aria per l'ozono indicato nella tabella *A*

ALLEGATO II

METODI DI PRELIEVO E DI ANALISI DEGLI INQUINANTI DELL'ARIA

Introduzione

In vista di una revisione della attuale normativa sull'inquinamento dell'aria, la commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico ha dato mandato a un gruppo di studio appositamente costituito di elaborare delle proposte per la revisione dei metodi di prelievo e di analisi degli inquinanti dell'aria.

Allo scopo di informare quanti sono interessati al rilevamento dell'inquinamento atmosferico e di raccogliere dagli stessi osservazioni e suggerimenti sulle metodiche proposte, nel presente volume sono stati raccolti i metodi di analisi elaborati fino ad oggi. Tali metodi si riferiscono agli inquinanti per i quali il gruppo di studio « Limiti », parallelamente costituito dalla commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico, ha formulato proposte di standard di qualità dell'aria.

In quasio primo volume vengono riportati i metodi di analisi di riferimento e i criteri per la utilizzazione dei sistemi di misura automatizzati; i lavori del gruppo proseguono per la elaborazione di proposte sui criteri di campionamento, di presentazione e di valutazione dei risultati delle misure. I risultati di tali lavori verranno presentati in un secondo volume.

I criteri seguiti nella elaborazione dei metodi di riferimento per la determinazione degli inquinanti dell'aria sono stati i seguenti:

per ogni inquinante viene descritto un solo metodo di riferimento;

tra i diversi metodi disponibili è stato scelto quello più affidabile in base alla riproducibilità e alla specificità; nella elaborazione di ogni metodo si è tenuto conto dei lavori condotti dall'I S O per la standardizzazione dei metodi di analisi degli inquinanti dell'aria;

nel caso non fosse disponibile un metodo sufficientemente affidabile, si è ricorsi a un metodo strumentale descrivendone il principio di misura e le interferenze, senza però entrare nei dettagli strumentali, che riguardano ogni singolo analizzatore.

Per quanto riguarda i sistemi di misura automatizzati, il gruppo di lavoro ha indicato i criteri da seguire nella scelta delle apparecchiature, le specifiche tecniche che devono essere rispettate e le modalità di controllo di rispondenza alle specifiche stesse.

Appendice 1

APPARECCHIATURE COMUNI A TUTTI I PRELIEVI DI INQUINANTI PER L'APPLICAZIONE DEI METODI ANALITICI MANUALI

1. *Linea di prelievo.*

La composizione della linea di prelievo è indicata dettagliatamente per ogni metodo di analisi; la corretta successione dei componenti essenziali di essa, indicata nella Figura 1, è la seguente:

filtro (se richiesto);

assorbitore (se richiesto);

pompa aspirante con annesso regolatore di portata;

contatore volumetrico.

2. *Filtro e relativo portafiltro.*

Nel caso della determinazione del materiale particellare sospeso si rimanda ai punti 2.1 e 2.2 della Appendice 2; nel caso di prelevamenti di inquinanti mediante soluzioni assorbenti, il filtro deve essere a membrana o in PTFE o altro materiale idoneo; esso deve avere porosità tra 0,4 – 0,8 micron e deve essere sostenuto da un portafiltro a doppio cono di materiale inattaccabile.

3. *Assorbitori a gorgogliamento.*

Gli assorbitori devono essere costruiti in vetro e devono avere la forma e le dimensioni riportate nella figura 3. La scelta del modello più idoneo tra quelli riportati nella figura viene indicata, per ogni inquinante, nella relativa appendice.

4. *Tubazioni.*

Le eventuali connessioni tra il punto di ingresso dell'aria e l'assorbitore devono essere realizzate mediante tubazioni in vetro o in PTFE o altro materiale idoneo della lunghezza minima necessaria, e non devono dare luogo ad assorbimenti o ad alterazioni degli inquinanti.

5. *Pompa di aspirazione.*

L'aspirazione dei campioni di aria da analizzare viene effettuata per mezzo di pompe meccaniche volumetriche azionate da motori elettrici.

Le pompe devono essere in grado di funzionare in modo continuo senza richiedere interventi per la manutenzione per un tempo ragionevolmente lungo, conservando le caratteristiche funzionali richieste per il prelievo senza variazioni apprezzabili.

A ciascuna pompa deve essere annesso un dispositivo che consenta la regolazione, anche amnuale, della portata ai valori stabiliti nei singoli metodi di analisi. Il suddetto dispositivo non deve dare variazioni apprezzabili della quantità di aria aspirata rispetto a quella espulsa dalla pompa.

6. *Misuratore volumetrico.*

La misura del campione di aria prelevato viene eseguita mediante contatori volumetrici, funzionanti per portate specificate nei singoli metodi di analisi, con possibilità di totalizzazione, tarati nell'ambito delle portate di prelevamento in modo che l'errore di misura non superi il $\pm$ 4%.

Il volume di aria prelevato deve essere riportato a 25°C e a 1013 millibar mediante la seguente formula:

$$V = \frac{V' \, P \, 298}{1013 \, (273+t)}$$

dove:

V è il volume di aria prelevato, riportato a 25°C e a 1013 millibar, in m^3;

V' è il volume di aria prelevato dedotto dalla lettura del contatore, in m^3;

F è la pressione atmosferica media durante il periodo di prelievo, in millibar;

t è la temperatura media dell'aria all'ingresso del contatore, oppure la temperatura media dell'aria esterna nel caso che tra la pompa e il contatore venga inserito un idoneo sistema di raffreddamento, in °C $\pm$ 3.

Il controllo della costanza della portata dell'aria aspirata nel corso del prelievo si effettua inserendo sulla linea un misuratore istantaneo (rotametro) oppure misurando il volume di aria aspirato durante un tempo cronometrato.

Appendice 2

DETERMINAZIONE DEL MATERIALE PARTICELLARE IN SOSPENSIONE NELL'ARIA

1. *Principio del metodo.*

Il materiale particellare in sospensione viene raccolto su filtri a membrana micropori; la determinazione viene fatta per gravimetria e riferita al volume di aria filtrato, riportato alle condizioni di pressione e di temperatura prescritte.

2. *Apparecchiature.*

2.1 *Filtri a membrana.*

Filtri a membrana micropori di diametro di 50 mm circa, avent[1] pori di diametro medio 0,4-0,5 micron. I filtri non devono subire alterazione alcuna durante le operazioni di taratura (punto 3.1) e di prelevamento dei campioni (punto 3.2).

2.2 *Supporto per filtrazione.*

Il filtro deve essere sostenuto, durante tutto il periodo di tempo in cui e attraversato dall'aria asplrata, da un apposito supporto di tipo analogo a quello illustrato nella figura 2.

Il supporto deve essere costruito con materiale metallico resistente alla corrosione e deve avere le superfici interne levigate.

Le dimensioni vincolanti del supporto di filtrazione sono indicate nella figura 2. Le due parti del supporto una volta montato il filtro, devono combaciare in modo da evitare qualunque trafilamento di aria. A tale scopo le due parti devono risultare premute l'una contro l'altra per mezzo di un dispositivo di blocco tale da non deformare e da non danneggiare il filtro.

Il filtro deve essere sostenuto da un disco di materiale sinterizzato o altro mezzo idoneo che impedisca ogni possibile deformazione del filtro e che sia perfettamente resistente alla corrosione.

Il diametro della superficie effettiva di filtrazione deve essere di 36 mm.

2.3 *Pompa aspirante.*

Pompa avente le caratteristiche generali descritte nella appendice 1 punto 5, che permetta la portata prevista per il prelevamento del campione di materiale particellare sospeso, nelle condizioni di esercizio.

2.4 *Misuratore volumetrico.*

Contatore a secco avente le caratteristiche generali di cui all appendice 1 punto 6.

2.5. *Bilancia analitica* di sensibilità 0,02 mg.

2.6. *Stufa da laboratorio* con termoregolatore incorporato.

3. *Determinazione.*

3.1. *Taratura dei filtri.*

Si contrassegna sul margine ogni filtro avendo cura di non oltrepassare 5 mm dal bordo esterno.

I filtri contrassegnati vanno collocati su vetrini da orologio a bassa curvatura e mantenuti in stufa alla temperatura di 90-100°C per un periodo di 2 ore.

I filtri vengono quindi esposti in essiccatore contenente gel di silice per un periodo di almeno 12 ore.

I filtri così condizionati vengono pesati con la bilancia 2.5 e conservati negli appositi contenitori.

3.2. *Prelevamento del campione.*

Le parti componenti la linea di prelevamento vanno disposte come indicato nella figura 1 b, nel seguente ordine:

supporto di filtrazione;

pompa aspirante con regolatore di portata;

contatore volumetrico.

Si colloca il filtro tarato sull'apposito supporto di filtrazione e si inizia il prelievo utilizzando una portata di 20 l/min. Il supporto di filtrazione deve essere orientato in modo che la superficie di filtrazione del filtro sia rivolta verso il basso.

Qualora nel corso del prelevamento la portata dovesse scendere al di sotto di 15 l/min, si deve provvedere a regolare di nuovo la portata al valore iniziale o, qualora ciò non sia possibile, a effettuare il prelievo in due o al massimo tre periodi consecutivi.

Completato il prelevamento, il filtro viene collocato nel contenitore e trasportato in laboratorio per il condizionamento e la pesata, che verranno eseguite con le stesse modalità descritte nel punto 3.1.

Il prelievo (o, nel caso, i prelievi consecutivi) deve avere una durata di 24 ore.

4. *Calcolo della concentrazione del materiale particellare in sospensione nell'aria.*

La concentrazione del materiale particellare in sospensione, P_s, espresso in ug/m³, a 25°C e a 1013 millibar, viene calcolata con la seguente formula:

$$P_s = \frac{\Delta P}{V}$$

dove ΔP è la differenza in ug, tra i pesi iniziali e finali del filtro (o dei filtri nel caso di più prelievi consecutivi nelle 24 ore), e V è il volume di aria aspirato in 24 ore, espresso in m³, dedotto dalla lettura del contatore volumetrico e riportato alle condizioni prescritte di pressione e di temperatura (25°C e 1013 millibar).

Appendice 3

DETERMINAZIONE DEL BIOSSIDO DI ZOLFO

1. *Principio del metodo.*

Il biossido di zolfo presente nell'atmosfera viene fatto assorbire in una soluzione di tetracoloromercurato di sodio con formazione di un complesso diclorosolfimercurato che non viene ossidato dall'ossigeno dell'aria. Questo complesso, per aggiunta di aldeide formica e di pararosanilina in soluzione acida, dà luogo all'acido pararosanilinmetilsolfonico di color rosso purpureo. L'intensità del colore di questo complesso, misurata per via spettrofotometrica alla lunghezza d'onda di 548 nm, è proporzionale alla concentrazione del biossido di zolfo.

Il metodo è applicabile nell'intervallo di concentrazione tra 0 e 35 ug di biossido di zolfo in 10 ml di soluzione assorbente.

Il limite di rivelabilità è di 0,75 ug di biossido di zolfo in 10 m di soluzione di tetracloromercurato.

2. *Interferenze.*

L'interferenza del biossido di azoto è eliminata mediante aggiunta di acido solfammico; l'ozono non interferisce se si lascia intercorrere un tempo minimo di 20 minuti tra la fine del prelievo e l'aggiunta di reattivi.

Le interferenze di ioni metallici quali *Fe* (III), *Mn* (II), *Cr* (III), *Cu* (II) e *V* (V) sono eliminate per aggiunta del sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico. Eventuale torbidità o precipitati devono essere eliminati dalla soluzione assorbente dopo il prelievo.

3. *Reattivi.*

3.1. *Soluzione assorbente di tetraclorornercurato* 0,04 *M*.

Disciogliere 10,86 g di cloruro mercurico $HgCl_2$, 6 g di cloruro di sodio $NaCl$ e 0,066 g del sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico in acqua distillata e portare il volume a un litro. La soluzione è stabile per almeno due mesi a temperatura ambiente e non può essere adoperata se si forma un precipitato. Fare attenzione nell'usare la soluzione perchè è molto tossica (*Nota* 1).

3.2. *Soluzione di acido solfammico.*

Disciogliere 0,6 g di acido solfammico NH_2SO_3H in acqua distillata e portare il volume a 100 ml. La soluzione è stabile per alcuni giorni se protetta dall'aria.

3.3. *Soluzione di formaldeide.*

Diluire 5 ml si soluzione di formaldeide al 40% a un litro con acqua distillata. La soluzione è instabile e va preparata giornalmente.

3.4. *Acido cloridrico* 1 *M*

Diluire 86 ml di acido cloridrico concentrato (HCl p. sp. = 1,19 g/ml) a un litro con acqua distillata.

3.5. *Soluzione di pararosanilina* 0,2%.

Disciogliere 0,2 g di cloridrato di pararosanilina in 100 ml di acido cloridrico 3.4 (*Nota* 2).

3.6. *Acido fosforico* 3 *M*

Diluire 205 ml di acido fosforico concentrato (H_3PO_4 p. sp. = 1,69 g/ml) a un litro con acqua distillata.

3.7. *Soluzione di pararosanilina* 0,04%.

Mescolare 20 ml della soluzione di pararosanilina 3.5 con 25 ml di acido fosforico 3.6 in un pallone da 250 ml e portare a volume con acqua distillata. La soluzione è stabile per alcuni mesi se conservata al buio.

3.8. *Soluzione concentrata di solfito di sodio.*

Sciogliere 0,40 g di solfito di sodio Na_2SO_3 oppure 0,30 g di metabisolfito di sodio $Na_2S_2O_5$ in 500 ml di acqua distillata e bollita di recente. La concentrazione della soluzione, che corrisponde a 320-400 ug di biossido di zolfo per ml, va determinata con titolazione iodometrica (*Nota* 3).

3.9. *Soluzione diluita di solfito di sodio.*

Immediatamente dopo la standardizzazione della soluzione di solfito 3.8, prelevarne accuratamente 2,0 ml e portare a 100 ml con la soluzione assorbente 3.1. Questa soluzione è stabile per un giorno a temperatura ambiente e per 30 giorni se conservata a 5°C.

4. *Apparecchiature.*

4.1. *Filtro relativo portafiltro* come descritto nel punto 2 della appendice 1.

4.2. *Assorbitori a gorgogliamento* del tipo illustrato nella appendice 1 figura 3 A.

4.3. *Pompa aspirante* avente le caratteristiche generali descritte nella appendice 1 punto 5, che consenta di ottenere portate da 0,2 a 1,0 l/min.

4.4. *Misuratore volumetrico* avente le caratteristiche generali descritte nella appendice 1 punto 6, funzionante per portate di 0.2 l/min.

4.5. *Spettrofotometro* per misure di assorbanza alla lunghezza d'onda di 548 nm, fornito di celle aventi un cammino ottico di 10 mm.

5. *Prelevamento del campione.*

5.1. *Linea di prelevamento.*
La linea di prelevamento va montata secondo le prescrizioni riportate nella appendice 1, come mostrato nella figura 1 A, inserendo il filtro prima dell'ingresso dell'aria nell'assorbitore.
Trasferire 40 ml di soluzione assorbente 3.1 nell'assorbitore e aspirare l'aria con una portata di 0,2-0,4 l/min per 24 ore. Alla fine del prelievo leggere sul contatore volumetrico il volume di aria campionata (*Note* 4 e 5).

6. *Curva di taratura.*

6.1. Trasferire volumi accuratamente misurati 0,0; 1,0; 2,0; 3,0 4,0; 5,0 ml) della soluzione di solfito di sodio 3.9 in una serie di palloncini tarati da 25 ml e diluire a circa 10 ml con la soluzione assorbente 3.1. Aggiungere a ciascun palloncino 1 ml di soluzione di acido solfammico 3.2; dopo 10 minuti aggiungere 2 ml di soluzione di formaldeide 3.3, 5 ml di soluzione di pararosanilina 3.7 e portare a volume con acqua distillata. Agitare e mantenere a temperatura costante (+ 1°C nell'intervallo 20-30°C; dopo 30 minuti misurare l'assorbanza delle soluzioni alla lunghezza d'onda di 548 nm usando come riferimento acqua distillata.

Riportate in un grafico i valori delle assorbanze (ordinate), in funzione dei corrispondenti quantitativi di biossido di zolfo, in ug, contenuti nella serie di campioni a titolo noto. Nel'intervallo di concentrazione tra 0 e 40 ug di biossido di zolfo in 25 ml di soluzione finale si deve ottenere una relazione lineare e l'intercetta della retta di taratura sull'asse delle ordinate non deve differire più di 0,02 unità di assorbanza dal valore del bianco. Determinare la pendenza della retta e calcolare il suo reciproco B. B è il fattore di taratura che dà i ug di biossido di zolfo per unità di assorbanza (*Nota* 6).

7. *Procedimento.*

7.1. Trasferire la soluzione di assorbimento contenente il campione in un palloncino tarato da 50 ml, effettuando il lavaggio dell'assorbitore con 10 ml di soluzione assorbente 3.1 e portare a volume con acqua distillata.
Dopo almeno 20 minuti dalla fine del campionamento trasferire 10 ml della soluzione in un palloncino da 25 ml e contemporaneamente preparare un bianco con 10 ml della soluzione di assorbimento 3.1. Aggiungere i reattivi e procedere come descritto nel punto 6.1. Misurare la assorbanza del bianco A_O, e del campione A, a 548 nm, usando come riferimento acqua distillata.
La temperatura della soluzione del campione e quella delle soluzioni usate per la curva di taratura non devono differire di più di 2°C; l'assorbanza del bianco deve essere pari a quella corrispondente all'intercetta sull'asse delle ordinate della retta di taratura ± 0,02 unità di assorbanza, altrimenti è necessario ripetere la curva di taratura.
Per ogni serie di determinazioni è opportuno controllare il valore di B almeno con un campione a titolo noto di solfito.

7.2. La concentrazione di biossido di zolfo nel campione di aria viene calcolata mediante la seguente formula:

$$C_{SO_2} = \frac{(A - A_O)\ B\ 5}{V}$$

dove:

C_{SO_2} è la concentrazione di biossido di zolfo nel campione di aria in ug/m³;

A è la assorbanza del campione misurata rispetto all'acqua distillata;

A_O è la assorbanza del bianco misurata rispetto all'acqua distillata;

B è il fattore di taratura, in ug di SO_2 per unità di assorbanza;

V è il volume di aria prelevato, riportato a 25°C e a 1013 millibar, in m³.

Nota 1. In caso di contatto della soluzione con la pelle, lavare immediatamente con acqua.

Nota 2. Il cloridrato di pararosanilina usato nella preparazione della soluzione 3.5 deve avere una purezza non inferiore al 99%.

Nota 3. In una beuta da 500 ml trasferire 25 ml della soluzione concentrata di solfito 3.8, 50 ml di soluzione di iodio 0,01 N e titolare l'eccesso di iodio con una soluzione di tiosolfato 0,01 N in presenza di salda d'amido. Eseguire una prova in bianco con acqua distillata.
La concentrazione di biossido di zolfo nella soluzione 3.8, in ug/ml, viene calcolata con la seguente formula:

$$C_{SO_2} = \frac{(V_1 - V_2)\ N\ 32\ 10^3}{25}$$

dove:

C_{SO_2} è la concentrazione di biossido di zolfo nella soluzione 3.8, espressa in ug/ml;

V_1 è il volume di soluzione di tiosolfato consumato per la prova in bianco, in ml;

V_2 è il volume di soluzione di tiosolfato consumato per 25 ml di soluzione 3.8, in ml;

N è la normalità della soluzione di tiosolfato.

Nota 4. Se si ha motivo di ritenere che l'aria contenga solfuro di idrogeno, tra il filtro e l'assorbitore dovrà essere inserito un tubo di assorbimento riempito con lana di quarzo impregnata di una soluzione contenente lo 0,5% di solfato di argento e il 2,5% di solfato acido di potassio. La impregnazione di ottiene facendo passare due volte la soluzione attraverso il tubo ed essiccando quindi il tubo per riscaldamento in corrente di azoto.

Nota 5. È necessario proteggere la soluzione di assorbimento dalla luce solare durante e dopo il prelievo. La soluzione assorbente contenente il campione è stabile per un giorno a temperatura ambiente e fino a tre giorni a 5°C.

Nota 6. La curva di taratura può essere realizzata anche con l'impiego di miscele aria - biossido di zolfo preparate come descritto nella appendice 11.

Appendice 4.

DETERMINAZIONE DEL BIOSSIDO DI AZOTO

1. *Principio del metodo.*

Il biossido di azoto presente nell'aria è assorbito direttamente nella soluzione reattivo-assorbente; la sua determinazione è basata sulla reazione con acido solfanilico e N(1Naftil)etilendiammina con formazione di un azocomposto intensamente colorato. Dall'intensità del colore, misurato spettrofotometricamente a 550 nm, si risale alla concentrazione del biossido di azoto nella soluzione.

La affidabilità dei risultati ottenuti con il metodo qui descritto è strettamente condizionato dallo scrupoloso rispetto dei valori prescritti per alcuni fattori essenziali, è cioè la composizione del reattivo, il flusso di gorgogliamento, la porosità del setto poroso e la durata del prelevamento, che al massimo deve essere di 60 minuti.

2. *Interferenze.*

La presenza di biossido di zolfo in concentrazione fino a 10 volte quella del biossido di azoto non causa inconvenienti. Concentrazioni più elevate (30 volte) diminuiscono leggermente la colorazione (del 4% circa). L'ozono, se presente in concentrazione pari a 5 volte quella del biossido di azoto, provoca una leggera interferenza. In genere le interferenze di sostanze fortemente ossidanti vengono minimizzate effettuando la reazione colorimetrica entro i limiti di tempo prescritti nel punto 7.1.

3. *Reattivi.*

3.1. *Soluzione di cloridrato di N(1Naftil)etilendiammina.*

Sciogliere 0,1 g di dicloridrato di N(1Naftil)etilendiammina in acqua distillata 3.5 e portare il volume a 100 ml. La soluzione è stabile per alcuni mesi se conservata al riparo dalla luce.

3.2. *Reattivo di assorbimento.*

Sciogliere 5 g di acido solfanilico anidro (o 5,5 g di $NH_2C_6H_3SO_3H.H_2O$) in 950 ml di acqua distillata 3.5 contenente 140 ml di acido acetico glaciale, riscaldando leggermente se necessario. Raffreddare la soluzione, aggiungere 20 ml della soluzione di dicloridrato di N(1Naftil)etilendiammina 3.1 e portare il volume a 1 litro. Evitare lunghi contatti con l'aria durante le operazioni di preparazione e di uso del reattivo. La soluzione è stabile per alcuni mesi se conservata al riparo dalla luce in frigorifero in recipienti di vetro ben chiusi.

3.3. *Soluzione concentrata di nitrito di sodio.*

Sciogliere 2,16 g di nitrito di sodio $NaNO_2$ puro per analisi, essiccato per un'ora a 105-110°C, in acqua distillata 3.5 portando il volume a un litro.

3.4. *Soluzione diluita di nitrito di sodio.*

Diluire 10 ml della soluzione concentrata di nitrito di sodio 3.3 a un litro con acqua distillata 3.5. La soluzione è instabile e deve essere preparata prima dell'uso.

Un ml della soluzione diluita contiene 21,6 ug di nitrito di sodio equivalenti nella reazione colorimetrica a 20 ug di biossido di azoto (*Nota* 1).

3.5. *Acqua distillata esente da nitriti* (*Nota* 2).

4. *Apparecchiature.*

4.1. *Assorbitore a gorgogliamento* del tipo illustrato nella figura 3 *B* con setto poroso di vetro avente pori di diametro massimo di 60 micron (Nota 3).

4.2. *Pompa aspirante* avente le caratteristiche generali descritte nella appendice 1 punto 5, con dispositivo che permetta la regolazione della portata dell'aria al valore di 0,4 l/min nelle condizioni di impiego. All'ingresso della pompa deve essere collocata una trappola contenente pasticche di idrossido di sodio per evitare la corrosione della pompa da parte dell'acido acetico.

4.3. *Misuratore volumetrico* avente le caratteristiche generali di cui alla appendice 1 punto 6, funzionante per portate di 0,4 l/min.

4.4. *Spettrofotometro* per misure di assorbanza alla lunghezza di onda di 550 nm, con celle di 10 mm di cammino ottico.

5. *Prelevamento del campione.*

5.1. La linea di prelevamento del campione va montata secondo le prescrizioni riportate nella appendice 1, come mostrato nella figura 1 A, senza l'inserimento del filtro.

Trasferire 10 ml di soluzione assorbente 3.2 nell'assorbitore 4.1 e aspirare l'aria alla portata di 0,4 l/min per 60 minuti. Leggere sul contatore volumetrico il volume di aria prelevata (*Nota* 4).

6. *Curva di taratura.*

6.1. Preparare una serie di soluzioni a titolo noto di nitrito di sodio in palloni tarati da 100 ml come segue: introdurre in ogni pallone rispettivamente 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ml di soluzione assorbente 3.2. Dopo 15 minuti misurare le assorbanze delle soluzioni alla lunghezza d'onda di 550 nm in celle da 10 mm, usando come riferimento la soluzione di assorbimento 3.2. Costruire la curva di taratura riportando in ordinate i valori delle assorbanze e in ascisse le relative concentrazioni di nitrito di sodio espresse in ug di NO_2 per 10 ml di soluzione finale.

7. *Procedimento.*

7.1. Misurare l'assorbanza della soluzione contenente il campione come descritto nel punto 6.1. Le misure di assorbanza devono essere eseguite da 15 a 45 minuti dalla fine del prelievo; se il valore dell'assorbanza supera quello corrispondente allo standard più concentrato della curva di taratura, diluire opportunamente la soluzione colorata con il reattivo di assorbimento 3.2 (*Nota* 4).

7.2. La concentrazione del biossido di azoto, espressa in ug di NO_2 per m³ di aria, viene calcolata mediante la seguente formula:

$$C_{NO_2} = \frac{L\,f}{V}$$

dove:

C_{NO_2} è la concentrazione di biossido di azoto nel campione di aria espressa in ug/m³;

L è la quantità di NO_2 contenuta in 10 ml di soluzione assorbente, dedotta dalla curva di taratura, in ug;

f è il fattore di diluizione da introdurre quando è stato necessario diluire la soluzione per poter eseguire la misura di assorbanza;

V è il volume di aria prelevato riportato a 25°C e a 1013 millibar, in m³.

Nota 1. Se vengono osservate scrupolosamente le prescrizioni del metodo, ed in particolare quelle riguardanti la forma e le dimensioni del gorgogliatore, la porosità del setto poroso, il flusso di gorgogliamento dell'aria, la composizione del reattivo, 1 mole di NO^o produce la stessa colorazione di 0,72 moli di nitrito di sodio (fattore empirico di Saltzman) e pertanto, nella reazione colorimetrica 21,6 ug di $NaNO^o$ sono equivalenti a $(21,6 \times 46)/(69 \times 0,72) = 20$ ug di $^2NO_2$.

Nota 2. Se l'acqua distillata contiene impurezze di nitriti deve essere ridistillata in un apparecchio di vetro dopo aggiunta di alcuni cristalli di permanganato di potassio e di idrossido di bario.

Nota 3. È opportuno controllare periodicamente la dimensione massima dei pori del setto poroso; per effettuare tale controllo dopo aver pulito con cura l'assorbitore, introdurvi una quantità di acqua distillata appena sufficiente a coprire il setto poroso e misurare il vuoto necessario affinchè inizi in gorgogliamento di aria percettibile. Il diametro massimo dei pori si calcola nel modo seguente:

$$\text{Diametro massimo, in micron} = 30\ S/P$$

dove:

S è la tensione superficiale dell'acqua alla temperatura della prova, in dine/cm;

P è il vuoto, in mm di mercurio.

Nota 4. La soluzione assorbente contenente il campione deve essere protetta dalla luce solare durante e dopo il prelievo.

Appendice 5

DETERMINAZIONE DEL PIOMBO

1. *Principio del metodo.*

Il piombo contenuto nel materiale particellare sospeso viene raccolto filtrando un volume noto di aria attraverso un filtro a membrana micropori. Dopo mineralizzazione del filtro con acido nitrico si determina il piombo presente nella soluzione per spettrofotometria di assorbimento atomico.

2. *Interferenze.*

Il metodo specifico per quanto riguarda l'assorbimento della radiazione di risonanza da parte degli atomi di piombo. Il metodo di misura può essere soggetto ad interferenze di natura chimica o fisica (*Nota* 1). Alcune interferenze di natura fisica possono essere eliminate procedendo alla correzione del fondo con una lampada a spettro continuo.

3. *Reattivi.*

3.1. *Acido nitrico concentrato* ($HNO_3 p.sp = 1,40$) con concentrazione di piombo uguale o inferiore a 70 ug/l.

3.2. *Acqua bidistillata.*

3.3. *Soluzione di nitrato di piombo.*

Sciogliere 0,1599 g di nitrato di piombo anidro $Pb(NO_3)_2$ (minimo di purezza 99,9%) in circa 200 ml di acqua bidistillata 3.3. Aggiungere 10 ml di acido nitrico 3.1 e portare a 1 litro con acqua bidistillata. Questa soluzione contiene 100 ug di Pb^{2+} per ml.

La soluzione va conservata in bottiglia di polietilene.

4. *Apparecchiature.*

4.1. Filtro a membrana di micropori di diametro 50 mm circa avente pori di diametro medio compreso tra 0,4 e 0,5 micron.

Il filtro non deve subire alterazione alcuna durante le operazioni di prelevamento del campione e deve essere completamente mineralizzabile con il procedimento descritto nel punto 6.1 (*Nota* 2).

4.2. *Supporto di filtrazione.*

Il filtro deve essere sostenuto, durante tutto il periodo di tempo in cui è attraversato dalla corrente di aria aspirata, da un supporto di tipo analogo a quello illustrato nella figura 2 con le caratteristiche specificate nel punto 2.2 della appendice 2.

4.3. *Pompa aspirante* avente le caratteristiche generali descritte nella appendice 1 punto 5 che consenta una portata di 20 l/min nelle condizioni di esercizio.

4.4. *Misuratore volumetrico* avente le caratteristiche generali di cui alla appendice 1 punto 6.

4.5. *Vetreria esente da piombo.*

La vetreria deve essere accuratamente lavata con acido nitrico 3.1 diluito con acqua bidistillata 3.2 e sciacquata ripetutamente con acqua bidistillata.

4.6. *Bagno di sabbia o piastra riscaldante.*

4.7. *Spettrofotometro di assorbimento* atomico fornito di lampada per il piombo e di sistema di automatizzazione mediante fiamma alimentata da una miscela aria-acetilene o aria-propano. Nel caso che nella soluzione in esame siano presenti notevoli quantità di sostanze che possano dar luogo alla formazione di composti di inclusione, la fiamma deve essere alimentata con la miscela di protossido di azoto ed acetilene.

5. *Prelevamento del campione.*

5.1. Le parti componenti la linea di prelevamento vanno disposte come illustrato nella figura 1 *B*, nel seguente ordine:

supporto di filtrazione

pompa aspirante con regolatore di portata

contatore volumetrico.

Si colloca il filtro sull'apposito supporto di filtrazione e si inizia il prelievo utilizzando una portata di 20 l/min. Il supporto di filtrazione deve essere orientato in modo che la superficie di filtrazione del filtro sia rivolta verso il basso.

Qualora nel corso del prelevamento la portata dovesse scendere al di sotto di 15 l/min, si deve provvedere a regolare di nuovo la portata di aspirazione al valore iniziale o, qualora ciò non sia possibile, a effettuare il prelievo in due o al massimo tre periodi consecutivi.

Completato il prelevamento, il filtro viene collocato in un contenitore per il trasporto in laboratorio.

Il prelievo (o, nel caso, i prelievi consecutivi) deve avere una durata di 24 ore.

6. *Procedimento.*

6.1. *Mineralizzazione del filtro.*

Collocare il filtro a membrana utilizzato per il prelievo del campione in un recipiente di vetro a fondo piano del diametro di 50 mm circa, aggiungere 3 ml di acido nitrico 3.1 e scaldare sotto cappa aspirante sul bagno di sabbia o sulla piastra riscaldante mantenuta a temperatlra non superiore a 200°C, portando quasi a secco; completare la mineralizzazione ripetendo il trattamento per altre due volte con 2 ml di acido nitrico 3.1 per volta.

Trattare il residuo ottenuto con 1 ml di acido nitrico 3.1 scaldando leggermente; diluire con 3 ml di acqua distillata; trasferire quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 10 ml lavando con piccole porzioni di acqua bidistillata e portare a volume. Agitare e lasciare depositare eventuali particelle insolubili che potrebbero ostruire il capillare di aspirazione dello strumento nel corso della misura spettrofotometrica. Procedere alla determinazione del piombo come descritto nel punto 6.3.

6.2. *Prova in bianco.*

Sottoporre alle stesse operazioni descritte nel punto 6.1 un filtro della stessa partita di quelli usati per il prelievo del campione. La soluzione così ottenuta costituisce la prova in bianco.

6.3. *Determinazione.*

Procedere alla determinazione del piombo sia nella soluzione del campione 6.1 che nella prova in bianco 6.2 mediante lo spettrofotometro di assorbimento atomico 4.7; leggere l'assorbanza a 283,3 nm aspirando la soluzione direttamente dal matraccio tarato.

6.4. *Curva di taratura.*

Preparare una serie di soluzioni a titolo noto di piombo introducendo in 5 matracci tarati da 100 ml rispettivamente 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 e 20,0 ml della soluzione 3.3; aggiungere a ciascun matraccio 10 ml di acido nitrico 3.1 e portare a volume con acqua bidistillata. Queste soluzioni devono essere preparate al momento dell'uso. Misurare l'assorbanza delle soluzioni come descritto nel punto 6.3.

Tracciare la curva di taratura riportando in ascisse le concentrazioni di piombo espresse in ug/ml e in ordinate i valori delle relative assorbanze (*Nota* 3).

7. *Calcolo della concentrazione di piombo nell'aria.*

La concentrazione del piombo nel campione di aria prelevato si calcola con la seguente formula:

$$C_{Pb} = \frac{(L-L')\,10}{V}$$

dove:

C_{Pb} è la concentrazione di piombo nel campione di aria, espressa in ug/m^3;
L è la concentrazione di piombo nella soluzione di campione preparata secondo 6.1, dedotta dalla curva di taratura, espressa in ug/ml;
L' è la concentrazione del piombo nella prova in bianco preparata secondo 6.2, dedotta dalla curva di taratura, espressa in ug/ml;
V è il volume di aria prelevato riportato a 25°C e a 1013 millibar, espresso in m^3.

Nel caso che sia stato necessario frazionare il prelievo in due o tre periodi consecutivi della durata totale di 24 ore, la concentrazione media di 24 ore deve essere calcolata facendo la media ponderata delle determinazioni con la seguente formula:

$$C_{Pb} = \frac{\sum_{1}^{n} i\, C_i\, t_i}{\sum_{1}^{n} i\, ti}$$

Nota 1. Per quanto riguarda le interferenze di natura chimica alcuni cationi come l'alluminio e lo zirconio possono formare nella fiamma composti refrattari che occludono parte del piombo. Fra gli anioni interferiscono quelli che formano precipitati con il piombo; quest'ultima interferenza può essere eliminata aggiungendo alla soluzione idonei complessanti.

Nota 2. Nel caso si volesse utilizzare il prelievo per la determinazione contemporanea del materiale particellare sospeso, il filtro dovrà essere tarato secondo le prescrizioni del punto 3.1 della appendice 2 e non dovrà subire alterazione alcuna durante tale operazione.

Nota 3. Alcuni spettrofotometri forniscono la risposta direttamente in concentrazione; in tal caso le soluzioni standard vengono utilizzate per la taratura e la eventuale linearizzazione della risposta fotometrica.

Appendice 6.

DETERMINAZIONE DEL MONOSSIDO DI CARBONIO.

1. *Principio del metodo.*

Per la misura del monossido di carbonio presente nell'aria ambiente viene impiegato come metodo di riferimento un sistema automatico di misura (spettrofotometro IR non dispersivo) fondato sull'assorbimento da parte del monossido di carbonio di radiazioni IR intorno a 4600 nm.

La variazione di intensità della radiazione è proporzionale alla concentrazione del monossido di carbonio.

2. *Interferenze.*

Le principali interferenze sono dovute al biossido di carbonio all'umidità atmosferica particellare sospeso e agli idrocarburi.

L'interferenza del biossido di carbonio può essere eliminata facendo passare il campione di aria attraverso calce sodata; l'interferenza dell'umidità si elimina facendo passare il campione di aria attraverso un disidradante (per es. pentossido di fosforo, perclorato di magnesio, gel di silice, etc.) o sottoponendolo a refrigerazione. Il materiale particellare sospeso si elimina per filtrazione dell'aria. Gli idrocarburi interferiscono a concentrazioni superiori a 50 ppm come carbonio; tali sostanze, con l'eccezione del metano, possono essere eliminate per mezzo di una trappola raffreddata con biossido di carbonio solido.

Alcuni tipi di spettrofotometri IR non dispersivi per la misura del monossido di carbonio sono dotati di dispositivi atti a eliminare le interferenze dell'umidità e del biossido di carbonio.

3. *Analizzatore.*

L'analizzatore è uno spettrofotometro IR non dispersivo costituito nelle sue parti essenziali da una sorgente di radiazioni IR, da una cella di misura, da una cella di riferimento, da un rilevatore specifico per le radiazioni assorbite dal monossido di carbonio, da un amplificatore di segnale, da un sistema pneumatico comprendente una pompa, un misuratore e regolatore di portata, i dispositivi per la eliminazione delle interferenze e da un sistema di registrazione.

Il rilevatore misura differenze quantitative nella radiazione emergente dalla cella di misura rispetto a quella emergente dalla cella di riferimento contenente un gas che non assorbe radiazioni IR.

L'analizzatore spettrofotometrico IR non dispersivo per il monossido di carbonio deve avere le caratteristiche strumentali riportate nella appendice 10.

4. *Taratura dell'analizzatore.*

La curva di taratura dell'analizzatore deve essere costruita come riportato nei punti 2.4 e 2.5 della appendice 10.

Il procedimento per la preparazione delle atmosfere a concentrazione nota di monossido di carbonio per la costruzione della curva di taratura è descritto nel punto 2 della appendice 11.

5. *Controllo dello zero e della taratura dell'analizzatore.*

Per il controllo e la regolazione dello zero inviare nell'analizzatore aria pura e agire sull'apposito regolatore fino ad ottenere il segnale di zero.

Per il controllo e la regolazione della taratura si invia nell'analizzatore una atmosfera campione contenente una concentrazione di monossido di carbonio tale da dare un segnale compreso tra il 50 e il 90% del fondo scala.

Regolare il segnale di risposta in modo che esso sia uguale a quello atteso in base alla concentrazione di monossido di carbonio nella atmosfera. campione. Regolare alternativamente lo zero e la taratura dell'analizzatore finchè non si ottengono i segnali voluti.

Il controllo dello zero e della taratura dell'analizzatore deve essere eseguito giornalmente.

6. *Procedimento.*

Le misure devono essere eseguite secondo le istruzioni del manuale operativo (punto 1.2 della appendice 10).

Procedere per prima cosa al controllo dello zero e della taratura come indicato nel precedente punto 5; eseguire quindi la misura inviando nell'analizzatore l'aria da analizzare registrando il segnale di risposta.

7. *Espressione dei risultati.*

Calcolare le medie di 1 ora e di 8 ore consecutive del segnale di misura e trasformarle in valori di concentrazione, mg/m°, mediante la curva di taratura.

Appendice 7

DETERMINAZIONE DELL'OZONO

1. *Principio del metodo.*

Per la misura dell'ozono presente nell'aria ambiente viene impiegato come metodo di riferimento un sistema automatico di misura utilizzante la reazione di chemiluminescenza in fase gassosa tra ozono ed etilene a pressione atmosferica. L'emissione di luce che accompagna questa reazione copre la regione spettrale 350-600 nm (λ_{max}=435 nm).

L'intensità della radiazione è rilevata da un tubo fotomoltiplicatore ad alta sensibilità il cui segnale, opportunamente amplificato, risulta proporzionale alla concentrazione di ozono.

Il metodo è applicabile alla misura dell'ozono nell'intervallo di concentrazione 0,002-60 mg/m^3, in cui la risposta del rivelatore è lineare. Il limite di rivelabilità è di 0,002 mg/m^3 di ozono.

2. *Interferenze.*

La reazione di chemiluminescenza con etilene è specifica per l'ozono. Le altre sostanze ossidanti e quelle riducenti normalmente presenti nell'atmosfera non interferiscono.

3. *Analizzatore.*

L'analizzatore di ozono a chemiluminescenza è costituito nelle sue parti essenziali da una cella di misura, da un tubo fotomoltiplicatore, da un amplificatore di corrente, da un sistema pneumatico comprendente una pompa per il prelevamento dell'aria, regolatori e stabiliazatori dei flussi di etilene e di aria, e da un sistema di registrazione.

La cella di misura deve essere provvista di un iniettore per l'immissione separata di aria e di etilene, che si mescolano reagendo in vicinanza di una finestra di quarzo saldata alla cella e affacciata sul catodo del fotomoltiplicatore.

L'analizzatore di ozono basato sul principio della chemiluminescenza deve avere le caratteristiche strumentali riportate nell'appendice 10.

4. *Taratura dell'analizzatore.*

La curva di taratura dell'analizzatore deve essere costruita come riportato nei punti 2.4 e 2.5 della appendice 10.

Il procedimento per la preparazione delle atmosfere a concentrazione nota di ozono per la costruzione della curva di taratura è descritto nel punto 5 della appendice 11.

5. *Controllo dello zero e della taratura dell'analizzatore.*

Per il controllo e la regolazione dello zero inviare nell'analizzatore aria pura e agire sull'apposito regolatore fino ad ottenere il segnale di zero.

Per il controllo della taratura si invia nell'analizzatore una atmosfera campione contenente una concentrazione nota di ozono tale da dare un segnale compreso tra il 50 e il 90% del fondo scala.

Regolare il segnale di risposta in modo che esso sia uguale a quello atteso in base alla concentrazione di ozono nell'atmosfera campione. Regolare alternativamente lo zero e la taratura dell'analizzatore finché si ottengono i segnali voluti.

Per il controllo della taratura dell'analizzatore si può ricorrere anche al sistema di generazione di ozono di solito incorporato nell'analizzatore stesso, purché esso sia periodicamente verificato per confronto con una atmosfera campione a concentrazione nota di ozono.

Il controllo dello zero e della taratura dell'analizzatore deve essere eseguito giornalmente.

6. *Esecuzione delle misure.*

Le misure devono essere eseguite secondo le istruzioni del manuale operativo (punto 1.2 della appendice 10).

Impostare la pressione dell'etilene sul manometro della bombola al valore prescritto e attendere che l'analizzatore raggiunga le condizioni di regime. Accertarsi che i flussi misurati dai rotametri dell'etilene e dell'aria abbiano i valori prescritti. Procedere al controllo dello zero e della taratura come indicato nel precedente punto 5. Eseguire quindi la misura inviando nell'analizzatore l'aria da analizzare e registrando il segnale di risposta.

7. *Espressione dei risultati.*

Calcolare la media oraria del segnale di misura e trasformarla in valore di concentrazione, ug/m^3, mediante la curva di taratura.

Appendice 8

DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI ESCLUSO IL METANO (Nota 1)

1. *Principio del metodo.*

Per la misura degli idrocarburi escluso il metano presenti nell'aria ambiente viene impiegato un rivelatore a ionizzazione di fiamma. L'intensità ionica, derivante dalla ionizzazione dei composti organici introdotti in una fiamma di idrogeno, viene rivelata per mezzo di due elettrodi ai quali viene applicata una tensione di polarizzazione. La corrente ionica risultante viene misurata da un elettrometro ad alta sensibilità il cui segnale di uscita è inviato a un sistema di registrazione.

Il metano, dopo separazione dagli altri componenti per mezzo di una colonna gascromatografica, viene rivelato in alternanza con gli idrocarburi totali in successivi cicli di misura (*Nota 2*).

La risposta del rivelatore è approssimativamente proporzionale al numero di atomi di carbonio contenuti nel campione di aria; gli atomi di carbonio legati ad ossigeno, azoto o alogeni determinano una risposta molto inferiore rispetto a quelli legati tra loro o con l'idrogeno nella serie idrocarburica.

Le concentrazioni degli idrocarburi e degli idrocarburi escluso il metano sono espresse come metano, che è il gas di taratura generalmente impiegato.

Il metodo è applicabile alla misura degli idrocarburi, espressi come metano, nell'intervallo 0,005-100 ppm.

Il limite di rivelabilità del metodo è di 0,005 ppm.

2. *Interferenze.*

L'ossido di carbonio, il biossido di carbonio, l'ammoniaca e il vapore acqueo non causano interferenze.

3. *Analizzatore.*

L'analizzatore di idrocarburi escluso il metano è costituito nelle sue parti essenziali da un rivelatore a ionizzazione di fiamma, da una colonna gascromatografica termostatata per la separazione del metano, da un amplificatore elettrometrico, da un sistema pneumatico comprendente una pompa per il prelevamento dell'aria, regolatori e stabilizzatori dei flussi del gas di trasporto e dei gas di alimentazione della fiamma e da un sistema di registrazione.

Ogni ciclo di misura consta di due fasi successive: nella prima un volume noto di aria viene inviato attraverso la pompa direttamente al rivelatore in modo da ottenere il segnale corrispondente agli idrocarburi totali; nella fase successiva arriva al rivelatore l'effluente dalla colonna gascromatografica, nella quale viene iniettato periodicamente un uguale volume di aria.

L'analizzatore gascromatografico di idrocarburi escluso il metano deve avere le caratteristiche strumentali riportate nell'appendice 10.

4. *Taratura dell'analizzatore.*

Per la taratura dell'analizzatore è necessario tracciare due curve di taratura, una per il metano e un'altra per gli idrocarburi totali, con le procedure riportate nei punti 2.4 e 2.5 della appendice 10, esprimendo le concentrazioni in ppm di metano.

Per tracciare le due curve di taratura si impiegano atmosfere campione contenenti concentrazioni note di metano e di butano; la curva di taratura relativa agli idrocarburi totali deve essere tracciata esprimendo le concentrazioni di idrocarburi nelle atmosfere campione come metano; nelle atmosfere campione contenenti metano e butano la concentrazione di idrocarburi totali espressa come metano in ppm è pari alla concentrazione del metano, in ppm, più 4 volte la concentrazione del butano, in ppm.

Il procedimento per la preparazione di atmosfere campione e concentrazione nota di idrocarburi è descritto nel punto 4 della appendice 11.

5. *Controllo dello zero e della taratura dell'analizzatore.*

Per il controllo e la regolazione dello zero si introduce nell'analizzatore aria pura e si agisce sugli appositi regolatori, uno per il metano e uno per gli idrocarburi totali, fino ad ottenere i segnali di zero.

Per il controllo della taratura si invia nell'analizzatore una atmosfera campione contenente una concentrazione nota di metano e di butano tale da dare un segnale compreso tra il 60 e il 90% del fondo scala per gli idrocarburi totali e tra il 30 e il 60% del fondo scala per il metano. Regolare i segnali di risposta in maniera che essi siano uguali a quelli attesi in base alle concentrazioni di metano e butano nella atmosfera campione. Regolare alternativamente lo zero e la taratura dell'analizzatore finché non si ottengono i segnali voluti.

Il controllo dello zero e della taratura dell'analizzatore deve essere eseguito giornalmente.

6. *Procedimento.*

Le misure devono essere seguite secondo le istruzioni del manuale operativo (punto 1.2 della appendice 10).

Impostare le pressioni dei gas di trasporto e di alimentazione della fiamma ai valori prescritti e attendere che l'analizzatore raggiunga le condizioni di regime. Accertarsi che le portate dei gas misurate dai rotametri abbiano i valori prescritti.

Procedere al controllo dello zero e della taratura come indicato nel precedente punto 5.

Eseguire quindi la misura inviando nell'analizzatore l'aria da analizzare e registrare i segnali di risposta.

7. *Espressione dei risultati.*

Calcolare le medie di tre ore dei segnali di misura del metano e degli idrocarburi totali e trasformarle in valori di concentrazione (ppm di metano) mediante le rispettive curve di taratura.

Calcolare la differenza tra le due concentrazioni misurate e trasformarla da ppm in ug/m^3 di carbonio moltiplicando per il fattore 490.

Nota 1 - Ai fini di questa appendice per idrocarburi si intendono tutte le sostanze organiche rivelabili mediante rivelatore a ionizzazione di fiamma.

Nota 2 - Alcuni tipi di analizzatori sono provvisti di doppio rivelatore per la misura contemporanea del metano e degli idrocarburi totali.

Appendice 9

Determinazione del fluoro

I composti inorganici del fluoro, siano essi presenti nell'aria come materiale particellare sospeso oppure sotto forma gassosa, vengono determinati globalmente, esprimendo i risultati come F^- (*Nota* 1).

1. *Principio del metodo.*

Il fluoro presente nell'aria viene raccolto facendo gorgogliare un volume noto di aria attraverso una soluzione assorbente.

La determinazione della concentrazione del fluoro nella soluzione assorbente viene eseguita per via potenziometrica usando un elettrodo specifico per lo ione F^-

2. *Interferenze.*

L'elettrodo è selettivo per gli ioni F^- se la misura potenziometrica viene effettuata in presenza di una soluzione tampone che ha lo scopo di:

a) rendere la forza ionica della soluzione in esame uguale a quella delle soluzioni a titolo noto usate per la curva di taratura;

b) regolare il pH delle soluzioni a valori compresi tra 5,5 e 5,7 per eliminare l'interferenza degli ioni OH^-;

c) complessare alcuni cationi che interferiscono per formazione di complessi con gli ioni F^- (per es. Fe^{3+}, Al^{3+}).

3. *Reattivi.*

3.1. *Soluzione di assorbimento idrossido di sodio* 0,125 *N.*

Sciogliere 5 g di *NaOH* in acqua bidistillata 3.2 portando il volume a un litro.

3.2. *Acqua bidistillata* avente una concentrazione di fluoro minore di 0,05 ug/ml.

3.3. *Soluzione tampone.*

A circa 500 ml di acqua bidistillata 3.2 contenuta in un beaker da 1 litro aggiungere 57 ml di acido acetico glaciale (concentrazione 99,8%), 58 g di cloruro di sodio e 4 g di acido 1,2 cicloesilendinitrilotetracetico (CDTA).

Raffreddare a temperatura ambiente e aggiungere una soluzione di idrossido di sodio *NaOH* 5 *N* fino a portare il pH della soluzione ad un valore compreso tra 5,5 e 5,7, controllando il pH dopo ogni aggiunta con un piaccametro.

Trasferire la soluzione in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua bidistillata 3.2.

3.4. *Soluzione concentrata di NaF.*

Sciogliere 0,442 g di fluoruro di sodio *NaF* puro per analisi in acqua distillata 3.2 portando il volume a 1 litro; 1 ml di questa soluzione contiene 200 ug di F^-. Conservare la soluzione in bottiglia di polietilene.

3.5. *Soluzione diluita di NaF.*

Prelevare 20 ml della soluzione concentrata di fluoruro di sodio 3.4 e diluirla a 1 litro con la soluzione assorbente 3.1.

La soluzione diluita contiene 4 ug di F^- per ml e deve essere preparata al momento dell'uso.

4. *Apparecchiature.*

4.1. *Assorbitore a gorgogliamento* del tipo illustrato nella appendice 1 figura 3 *a*.

4.2. *Pompa aspirante* avente le caratteristiche generali descritte nella appendice 1 punto 5, che permetta la regolazione della portata a 0,5 l/min nelle condizioni di impiego.

4.3. *Contatore volumetrico* avente le caratteristiche generali di cui alla appendice 1 punto 6.

4.4. *Bottiglie di polietilene* della capacità di circa 100 ml, per la conservazione dei campioni.

4.5. *Elettrodo specifico* per lo ione F^- con elettrodo di riferimento.

4.6. *Potenziometro con espansione di scala,* con possibilità di lettura di 0,1 *mV* o inferiore.

4.7. *Agitatore magnetico.*

4.8. *Beaker di polietilene* da 50 ml circa.

5. *Prelevamento del campione.*

5.1. La linea di prelievo va montata secondo le prescrizioni generali riportate nella appendice 1, come illustrato nella figura 2A, senza l'inserimento del filtro.

5.2. Introdurre nell'assorbitore 40 ml della soluzione di assorbimento 3.1 e aspirare l'aria con una portata di 0,5 l/min per 24 ore. Al termine del prelievo trasferire quantitativamente la soluzione di assorbimento nella bottiglia di polietilene 4.4, lavando l'assorbitore e il setto poroso con pochi ml di acqua bidistillata.

6. *Curva di taratura.*

6.1. Preparare una serie di soluzioni a titolo noto di fluoruro introducendo in matracci tarati da 50 ml rispettivamente 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 25,0; 50,0 ml della soluzione diluita di fluoruro di sodio 3.5 e portare a volume con la soluzione assorbente 3.1.

Trasferire 10 ml delle soluzioni nei beaker 4.8 e aggiungere a ciascuno 10 ml della soluzione tampone 3.3.

Per eseguire la misura potenziometrica immergere l'elettrodo specifico 4.5 nella soluzione e agitare con l'agitatore 4.7. Attendere alcuni minuti finché l'elettrodo non si è stabilizzato; prendere nota della differenza di potenziale misurata dal potenziometro.

6.2. Tracciare la curva di taratura su diagramma semilogaritmico riportando in ascisse (scala logaritmica) le concentrazioni di fluoruro espresse in ug di F^- in 10 ml di soluzione prima dell'aggiunta del tampone e in ordinate (scala lineare) le corrispondenti letture dei potenziali in mV.

La curva di taratura tracciata sul diagramma semilogaritmico è lineare nell'intervallo di concentrazione 0,1-10 ug/10 ml (*Nota* 2).

7. *Procedimento.*

7.1. La soluzione assorbente contenente il campione viene trasferita quantitativamente in un matraccio tarato da 50 ml portando a volume con acqua distillata 3.2.

7.2. Si introducono 10 ml della soluzione in esame nel beaker di polietilene 4.8 e si aggiungono 10 ml della soluzione tampone 3.3.

Eseguire la misura potenziometrica come descritto nel punto 6.1. La temperatura della soluzione in esame deve essere uguale a quella degli standards utilizzati per costruire la curva di taratura.

Per ogni serie di determinazioni è necessario controllare la retta di taratura almeno con due soluzioni a titolo noto di fluoro.

8. *Calcolo della concentrazione di fluoro nell'aria.*

La concentrazione dei composti di fluoro nel campione di aria prelevato si calcola con la seguente formula:

$$C_F = \frac{L\ 5}{V}$$

dove:

C_F è la concentrazione di fluoro nel campione di aria prelevato espressa in ug/m^3;

L è la concentrazione del fluoro in 10 ml di soluzione prima dell'aggiunta del tampone, dedotta dalla curva di taratura, espressa in ug/10 ml;

V è il volume del campione di aria, riportato a 25°C e 1013 millibar, espresso in m^3.

Nota 1 - Alcuni composti inorganici del fluoro, come per es. SF_6, non vengono determinati mediante il metodo descritto; altri, come per es. BF_3 e BF_4^- lo sono solo parzialmente.

Nota 2 - Il limite di rivelabilità dello ione F^- con l'elettrodo specifico è di 0,02 ug/ml; tuttavia, al di sotto di 0,1 ug di F^-/ml la risposta, oltre che più lenta, non è più lineare.

Qualora nella soluzione in esame la concentrazione del fluoruro risultasse inferiore a 0,1 ug di F^-/ml, è consigliabile ripetere la misura dopo aver aggiunto alla soluzione una quantità nota di fluoruro, per es. 1 ml della soluzione diluita 3.5.

Appendice 10

SISTEMI DI MISURA AUTOMATIZZATI

Introduzione.

Un sistema di misura automatizzato le cui caratteristiche risultino in accordo con le specifiche tecniche indicate nella presente appendice e verificabili in base ai criteri in essa contenuti, può essere impiegato ai fini del controllo dell'inquinamento atmosferico in alternativa ai metodi di analisi descritti nelle appendici precedenti, che hanno valore di metodi di riferimento.

Ai fini della presente appendice, per *sistema di misura manuale* si intende un sistema di misura delle concentrazioni di un inquinante atmosferico in cui il prelievo del campione, la misura e la registrazione dei risultati, o qualsiasi combinazione di questi, viene eseguita manualmente.

Per sistema di misura automatizzato (nel seguito indicato col termine analizzatore) si intende un sistema di misura delle concentrazioni di un inquinante atmosferico in cui la raccolta del campione, la misura e la registrazione dei risultati sono eseguite automaticamente.

1. *Criteri generali.*

1.1. L'analizzatore deve essere corredato da parte della ditta costruttrice dei risultati delle prove di rispondenza alle specifiche tecniche di cui al punto 5, controllabili secondo quanto indicato nei punti 2, 3 e 4.

1.2. L'analizzatore deve essere corredato da un manuale di istruzione che riporti:

1.2.1. Il principio di misura dell'analizzatore.

1.2.2. L'indicazione delle sostanze:

per le quali il costruttore dichiara il principio di misura immune da interferenze;

per le quali il costruttore abbia verificato sperimentalmente la non interferenza;

per le quali il costruttore ha adottato gli accorgimenti atti a eliminare o a rendere minima l'interferenza, indicando il criterio seguito a questo scopo;

per le quali il costruttore non ha potuto provvedere a eliminare o a ridurre l'interferenza.

1.2.3. Una descrizione dettagliata dell'analizzatore.

1.2.4. Una descrizione dettagliata del procedimento di misura.

1.2.5. Una descrizione dettagliata del procedimento di taratura e l'indicazione dell'intervallo di linearità della risposta.

1.2.6. L'indicazione delle operazioni e condizioni di installazione e il campo nominale di impiego (massima escursione ammissibile nella tensione di alimentazione, campo di temperatura, di umidità e di vibrazioni operazionale).

1.2.7. Le prescrizioni di manutenzione periodica necessaria per un buon funzionamento.

1.2.8. L'indicazione della durata di funzionamento continuo senza interventi.

2. *Prove di rispondenza alle specifiche* (Nota 1).

2.1. Prima di iniziare le prove l'analizzatore dovrà essere installato e avviato secondo le istruzioni riportate nel manuale 1.2; inoltre si dovrà fare trascorrere un periodo di tempo sufficiente per la sua stabilizzazione, secondo quanto indicato nel manuale.

2.2. Per effettuare le prove di rispondenza alle specifiche, all'uscita analogica dell'analizzatore deve essere collegato un adatto registratore a carta, con larghezza della carta di almeno 25 cm, velocità di scorrimento della carta 10 cm/ora o superiore, tempo di risposta 1 secondo o meno, banda morta (*Nota* 2) non superiore a 0,25% del fondo scala e possibilità di lettura di almeno il 5% al di sotto dello zero o di innalzamento dello zero di almeno il 5%.

Per le prove del rumore di fondo e della precisione dovrà essere impiegato un misuratore numerico con risoluzione pari ad almeno 1/1000 del segnale di fondo scala dell'analizzatore.

L'uso del registratore a carta è inteso a facilitare la valutazione dei risultati delle prove; in sostituzione del registratore a carta può essere utilizzato qualsiasi altro sistema di registrazione idoneo.

2.3. Prima di iniziare le prove di rispondenza alle specifiche l'analizzatore deve essere tarato (regolazione dello zero e curva di taratura) nel modo indicato nei successivi punti 2.4 e 2.5.

2.4. Se il registratore non ha la possibilità di registrare segnali al di sotto dello zero, il registratore deve essere regolato in modo da ottenere uno spostamento della lettura dello zero pari a +5% del fondo scala, per permettere la lettura di risposte negative; si procede quindi alla regolazione dello zero e del fondo scala dell'analizzatore secondo le istruzioni riportate nel manuale

2.5. Deve essere costruita una curva di taratura che riporti in ascisse le concentrazioni dell'inquinante e in ordinate i corrispondenti valori dei segnali di risposta registrati dal registratore. Ogni curva deve essere costruita con almeno sette punti, approssimativamente equidistanti tra loro e distribuiti in modo tale da ricoprire un campo pari a 90 ± 5% del campo nominale di misura.

Per costruire la curva di taratura devono essere impiegate atmosfere campione a concentrazione nota di inquinante preparate secondo le modalità riportate nella appendice 11.

2.6. Quando l'analizzatore in prova è stato installato e tarato e le prove di rispondenza alle specifiche sono state iniziate, non sono consentite regolazioni manuali o operazioni di manutenzione. Correzioni automatiche effettuate direttamente dall'analizzatore sono consentite in quasiasi momento.

2.7. Qualora l'analizzatore dovesse presentare difetti casuali di funzionamento durante una prova di rispondenza alle specifiche, la prova per quel parametro dovrà essere ripetuta. Se si verificasse più di una disfunzione, tutte le prove per tutti i parametri devono essere ripetute.

2.8. Tutte le prove di rispondenza alle specifiche devono essere condotte sullo stesso analizzatore.

3. *Definizioni e metodi di prova delle specifiche tecniche.*

3.1. *Campo di misura.*

3.1.1. Definizione: intervallo tra le concentrazioni nominali minima e massima che un analizzatore è in grado di misurare senza soluzione di continuità.

3.1.2. Metodo di prova: deve essere costruita una curva di taratura come indicato nel punto 2.5. Qualora l'analizzatore preveda diversi campi di misura, si dovrà costruire una curva di taratura per ogni campo di misura.

3.2. *Rumore di fondo.*

3.2.1. Definizione: deviazione spontanea e di breve durata attorno al valore medio del segnale di uscita dell'analizzatore, che non è causata da variazioni della concentrazione dell'inquinante.
Il rumore di fondo è determinato come deviazione standard dalla media ed è espresso in unità di concentrazione.

3.2.2. Metodo di prova: la determinazione del rumore di fondo viene effettuata a due diverse concentrazioni: con atmosfera campiona a concentrazione zero di inquinante A_O e con atmosfera campione a concentrazione di inquinante pari a circa 80% del limite superiore del campo di misura, A_{80}.

3.2.2.1. Collegare il misuratore numerico di cui al punto 2.2 con l'uscita analogica dell'analizzatore.

3.2.2.2. Effettuare una misura con l'atmosfera campione A_O annotando 25 letture ad intervalli di due minuti.

3.2.2.3. Ogni lettura effettuata sul misuratore numerico deve essere convertita in unità di concentrazione mediante la curva di taratura dell'analizzatore.

3.2.2.4. Calcolare il rumore di fondo a concentrazione zero di inquinante, R_O, come segue:

$$R_O = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{25} (r_i - r_m)^2}{24}}$$

in cui r_1, r_2, ... r_{25} sono le letture del misuratore numerico convertite in unità di concentrazione e r_m è il loro valore medio.

3.2.3. Ripetere le operazioni di cui ai punti 3.2.2.3. e 3.2.2.4. usando l'atmosfera campione A_{80}; si ottiene in tal modo il rumore di fondo all'80% del campo di misura, R_{80}.

3.2.4. Entrambi i valori del rumore di fondo, R_O e R_{80}, devono risultare inferiori o uguali ai corrispondenti valori indicati nelle specifiche.

3.3. *Limite di rivelabilità.*

3.3.1. Definizione: concentrazione di inquinante che produce un segnale pari al doppio del rumore di fondo riscontrato alla concentrazione zero di inquinante.

3.3.2. Metodo di prova.

3.3.2.1. Effettuare una misura con l'atmosfera campione A_O annotando quindici letture del misuratore numerico ad intervalli di un minuto. Convertire ogni lettura in unità di concentrazione mediante la curva di taratura dell'analizzatore.
Calcolare la media M_O dei quindici valori ottenuti:

$$M_O = \frac{V_1 + V_2 + \ldots + V_{15}}{15}$$

3.3.2.2. Effettuare una misura con una atmosfera campione contenente una concentrazione di inquinante prossima per quanto possibile al valore indicato nelle specifiche tecniche per il limite di rivelabilità, annotando quindici letture del misuratore numerico a intervalli di un minuto. Convertire ogni lettura in unità di concentrazione mediante la curva di taratura dell'analizzatore. Calcolare la media M_L dei quindici valori ottenuti:

$$M_L = \frac{V_{L1} + V_{L2} + \ldots + V_{L15}}{15}$$

Calcolare il rapporto:

$$\frac{M_L - M_O}{q}$$

dove q è il quoziente tra la concentrazione dell'inquinante nella atmosfera campione utilizzata nella prova e la concentrazione pari al limite di rivelabilità indicato nelle specifiche. Il valore del rapporto sopra indicato, per essere significativo, deve risultare uguale o superiore al doppio del rumore di fondo R_O riscontrato alla concentrazione A_O. Tale rapporto costituisce il limite di rivelabilità riscontrato per l'analizzatore da confrontare con quello riportato nelle specifiche; esso deve risultare uguale o inferiore al limite di rivelabilità indicato nelle specifiche.

3.4. *Equivalente di interferenza* (Nota 3).

3.4.1. Definizione: risposta positiva o negativa causata da una sostanza diversa da quella che si intende misurare con l'analizzatore.

3.4.2. Metodo di prova: l'analizzatore deve essere provato, in successione, con ognuno degli agenti interferenti prevedibili in base al principio di misura. Gli equivalenti di interferenza dovranno essere determinati miscelando, uno alla volta, ciascun interferente con l'inquinante alle concentrazioni indicate nelle specifiche, confrontando la risposta dell'analizzatore per la miscela con la risposta data per il solo inquinante.
Qualora sussista la possibilità che un interferente reagisca con l'inquinante, l'equivalente di interferenza deve essere determinato in assenza dell'inquinante.

3.4.2.1. Far trascorrere un tempo sufficiente per la stabilizzazione dell'analizzatore e inserire gli eventuali sistemi necessari alla misura o a renderla specifica.

3.4.2.2. Per ogni prova di interferenza è necessario disporre delle seguenti atmosfere campione, preparate come indicato nella appendice 11:

atmosfera campione A_p a concentrazione nota di inquinante;

atmosfera campione A_i a concentrazione nota di interferente;

atmosfera campione A_O a concentrazione zero di inquinante e di interferente.

3.4.2.3. Regolare i flussi delle tre atmosfere come segue:
i flussi delle atmosfere campione A_i e A_O devono essere, per quanto possibile, uguali tra loro;
la concentrazione di inquinante nella atmosfera A_p deve essere tale che, quando l'atmosfera A_p viene mescolata con la atmosfera A_i oppure A_O, la concentrazione risultante dell'inquinante sia quella richiesta per la prova di interferenza;
la concentrazione dell'interferente nella atmosfera A_i deve essere tale che, quando l'atmosfera A_i viene miscelata con la atmosfera A_p, la concentrazione dell'interferente sia quella richiesta per la prova di interferenza;
per rendere minimi gli errori di concentrazione nelle atmosfere ottenute mescolando A_p con A_i o con A_O dovuti a differenze tra flussi di A_i e di A_O, si raccomanda che il flusso dell'atmosfera campione A_p sia da 10 a 20 volte maggiore dei flussi di A_i e A_O.

3.4.2.4. Mescolare A_p e A_O facendo passare l'insieme dei due flussi in una camera atta ad assicurare una miscelazione efficace e inviare la miscela nell'analizzatore. Quando il segnale si è stabilizzato annotarne il valore e trasformarlo, in unità di concentrazione, R, mediante la curva di taratura.

3.4.2.5. Mescolare le atmosfere A_p e A_i facendo passare l'insieme dei due flussi in una camera atta ad assicurare una miscelazione efficace e inviare la miscela nell'analizzatore. Quando il segnale si è stabilizzato annotarne il valore e trasformarlo in unità di concentrazione, R_i, mediante la curva di taratura.

3.4.2.6. Calcolare l'equivalente di interferenza come segue:

$$E_i = R_i - R$$

3.4.2.7. Ripetere le procedure da 3.4.2.2 a 3.4.2.6 per ciascuno degli interferenti previsti in base al principio di misura dell'analizzatore.

3.4.2.8. Per gli interferenti che non possono essere miscelati con l'inquinante a causa della reciproca reattività, le prove devono essere condotte con una atmosfera contenente il solo interferente, alla concentrazione indicata nelle specifiche, come indicato nei seguenti punti 3.4.2.9., 3.4.2.10 e 3.4.2.11.

3.4.2.9. Regolare l'analizzatore alzando lo zero strumentale in modo da poter mettere in evidenza eventuali interferenze negative. Misurare l'atmosfera A_O e annotare il valore della risposta R. in unità di concentrazione mediante la curva di taratura, quando il segnale si è stabilizzato.

3.4.2.10. Misurare l'atmosfera A_i e, quando il segnale si è stabilizzato, annotare il valore R_i estrapolando, se necessario, la curva di taratura per valori di concentrazione negativi.

3.4.2.11. Calcolare l'equivalente di interferenza:

$$E_i = R_i - R$$

Il valore di E_i deve essere uguale o inferiore al valore indicato nelle specifiche.

3.4.2.12. Sommare i valori assoluti di tutti i singoli equivalenti di interferenza. La somma deve risultare uguale o inferiore al valore indicato nelle specifiche per l'interferenza totale.

3.5. *Deviazione del segnale di zero.*

3.5.1. Definizione: variazione della risposta dell'analizzatore nelle condizioni nominali di impiego per un funzionamento continuo di 12 ore o di 24 ore senza interventi di regolazione, quando misura una atmosfera campione A_O a concentrazione zero di inquinante.

3.5.2. Metodo di prova: per eseguire questa prova è necessario collegare l'uscita analogica dell'analizzatore con il registratore descritto nel punto 2.2.

3.5.2.1. Fare trascorrere un tempo sufficiente per la stabilizzazione dell'analizzatore e regolare lo zero e la taratura secondo quanto riportato nel manuale di istruzione. Se il registratore non ha la possibilità di lettura di valori inferiori a zero, regolare lo zero del registratore al 10% del fondo scala.

3.5.2.2. Misurare l'atmosfera campione A_O per 24 ore in modo continuo. Al termine della prova esaminare la registrazione su carta e rilevare i valori minimo e massimo nelle prime 12 ore e nell'intero periodo di 24 ore, esprimendoli in unità di concentrazione estrapolando la curva di taratura per concentrazioni negative, se necessario.

La variazione del segnale di zero per 12 ore è data da:

$$VZ_{12} = C_{max, 12} - C_{min, 12}$$

La variazione del segnale di zero per 24 ore è data da:

$$VZ_{24} = C_{max, 24} - C_{min, 24}$$

ambedue i valori devono risultare uguali o inferiori a quelli corrispondenti indicati nelle specifiche.

3.6. *Deviazione del segnale di misura.*

3.6.1. Definizione: variazione della risposta dell'analizzatore nelle condizioni nominali di impiego per un funzionamento continuo di 24 ore senza interventi di regolazione, quando misura una atmosfera contenente una concentrazione di inquinante diversa da zero.

3.6.2. Metodo di prova: per eseguire questa prova è necessario disporre di atmosfere campione A_{20} e A_{80} contenenti rispettivamente una concentrazione di inquinante pari a circa il 20% e 80% del campo di misura dell'analizzatore. Inoltre è necessario collegare l'uscita analogica dell'analizzatore con il registratore descritto nel punto 2.2.

3.6.2.1. Fare trascorrere un tempo sufficiente per la stabilizzazione dell'analizzatore ed eseguire le operazioni di regolazione dello zero e della taratura come è descritto nel manuale di istruzione.

3.6.2.2. Misurare l'atmosfera campione A_{20} per 24 ore in modo continuo. Al termine della prova esaminare la registrazione su carta e rilevare i valori minimo e massimo dell'intero periodo di 24 ore, esprimendoli in unità di concentrazione mediante la curva di taratura.

La variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura per 24 ore è data da:

$$VM_{20} = C_{max, 20} - C_{min, 20}$$

3.6.2.3. Ripetere la prova come indicato nel punto precedente con l'atmosfera campione A_{80} e calcolare la variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura VM_{80}.

3.6.2.4. I valori VM_{20} e VM_{80} devono risultare inferiori o uguali ai valori corrispondenti riportati nelle specifiche.

3.7. *Precisione.*

3.7.1. Definizione: variazione intorno alla media di più misure ripetute con la stessa concentrazione di inquinante nelle condizioni nominali di impiego dell'analizzatore, espressa come deviazione standard.

3.7.2. Metodo di prova: la precisione dell'analizzatore deve essere determinata per due diverse concentrazioni di inquinante, A_{20} pari a circa il 20% del campo di misura, e A_{80} pari a circa 80% del campo di misura. Per eseguire queste prove si deve collegare l'uscita analogica dell'analizzatore con il misuratore numerico descritto nel punto 2.2.

3.7.2.1. Fare trascorrere il tempo necessario per la stabilizzazione dell'analizzatore e regolare lo zero e la taratura come indicato nel manuale di istruzione.

3.7.2.2. Misurare la concentrazione dell'atmosfera A_{20} fino ad ottenere un segnale stabilizzato e prendere nota di questo segnale in unità di concentrazione mediante la curva di taratura. Misurare quindi per alcuni minuti l'atmosfera A_O oppure l'atmosfera ambiente; non è necessario annotare il segnale stabilizzato.

3.7.2.3. Ripetere le operazioni del punto precedente in modo da avere almeno 10 misure dell'atmosfera A_{20}. Calcolare la precisione come segue:

$$P_{20} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} i\ (C_i - C_m)^2}{n - 1}}$$

dove:

C_1, C_2, ... C_i sono i segnali letti sul misuratore numerico convertiti in unità di concentrazione;
n è il numero delle misure effettuate;
C_m è la media delle concentrazioni misurate.

3.7.2.4. Determinare la precisione P_{80} alla concentrazione pari a circa 80% del campo di misura ripetendo le operazioni descritte nei punti 3.7.2.2. e 3.7.2.3. con l'atmosfera campione A_{80}.

3.7.2.5. Entrambi i valori P_{20} e P_{80} devono risultare uguali o inferiori a quelli riportati nelle specifiche.

3.8. *Tempo di ritardo, tempo di salita, tempo di discesa.*

3.8.1. Definizioni.

3.8.1.1. Tempo di ritardo: intervallo di tempo che intercorre tra l'istante in cui avviene una variazione a gradino della concentrazione di inquinante nella atmosfera in ingresso all'analizzatore e l'istante in cui la variazione del segnale di risposta raggiunge il 10% del suo valore finale.

3.8.1.2. Tempo di salita: intervallo di tempo entro il quale la variazione del segnale di risposta passa dal 10% a 90% del suo valore finale, conseguente a un aumento a gradino della concentrazione di inquinamento nell'atmosfera in ingresso all'analizzatore.

3.8.1.3. Tempo di discesa: intervallo di tempo entro il quale la variazione del segnale di risposta passa dal 90% al 10% del suo valore iniziale, conseguente a una diminuzione a gradino della concentrazione di inquinante nell'atmosfera in ingresso all'analizzatore.

3.8.2. Metodo di prova. Le tre prove vengono condotte contemporaneamente. Per eseguire queste prove si deve collegare la uscita analogica dell'analizzatore con il registratore descritto nel punto 2.2. Durante le prove la velocità della carta del registratore deve essere di 10 cm/ora o superiore. Per l'esecuzione delle prove è necessario disporre di una atmosfera campione A_0 con concentrazione di inquinante uguale a zero e di una atmosfera campione A_{80} con concentrazione di inquinante pari a circa 80% del campo di misura.

3.8.2.1. Dopo aver collegato l'analizzatore al registratore ed aver eseguito le operazioni di regolazione dello zero e della taratura, misurare l'atmosfera A_0 fino ad avere sul registratore un segnale stabilizzato. Commutare velocemente l'invio all'analizzatore dell'atmosfera A_0 con quella A_{80}, contrassegnando sulla carta il momento in cui tale commutazione è stata effettuata.

3.8.2.2. Dopo che il segnale di misura dell'atmosfera A_{80} si è stabilizzato, continuare a registrare tale segnale per alcuni minuti. Commutare quindi rapidamente l'invio all'analizzatore dell'atmosfera A_{80} con quella A_0. Continuare a misurare A_0 per alcuni minuti dopo che il segnale registrato sulla carta si è stabilizzato.

3.8.2.3. Calcolo del tempo di ritardo.
Determinare sul grafico registrato il tempo in secondi intercorso tra la commutazione di cui al punto 3.8.2.1. e il momento in cui il segnale di risposta ha raggiunto il 10% del suo valore finale. Questo tempo deve essere uguale o inferiore a quello indicato nelle specifiche.

3.8.2.4. Calcolo del tempo di salita.
Determinare sul grafico registrato il tempo in secondi intercorso tra l'istante in cui il segnale ha raggiunto il 10% del suo valore finale e quello in cui ha raggiunto il 90% del suo valore finale.
Questo tempo deve risultare uguale o inferiore a quello indicato nelle specifiche.

3.8.2.5. Calcolo del tempo di discesa.
Determinare sul grafico registrato il tempo in secondi intercorso tra l'istante in cui il segnale ha raggiunto il 90% del suo valore iniziale e quello in cui ha raggiunto il 10% del suo valore iniziale.

4. *Sostanze interferenti.*

Le sostanze che possono causare interferenze devono essere identificate per ogni analizzatore in base al principio di misura utilizzato e ai sistemi impiegati per rendere la misura specifica per un determinato inquinante. A scopo indicativo vengono qui di seguito elencati alcuni possibili interferenti che più comunemente vengono riscontrati nell'aria delle zone urbane e industriali; si tenga presente che un inquinante può comportarsi come interferente nella determinazione di un altro inquinante; a titolo orientativo per ogni interferente viene riportata la concentrazione alla quale è consigliabile determinare l'interferenza.

Biossido di zolfo SO_2	1000–2000	ug/m³
Acido cloridrico HCl	300–600	»
Ammoniaca NH_3	150–300	»
Solfuro di idrogeno H_2S	75–150	»
Biossido di azoto NO_2	300–600	»
Ossido di azoto NO	1000–2000	ug/m³
Biossido di carbonio CO_2	1000–2000	»
Etilene C_2H_4	100–200	»
Ozono O_3	200–400	»
m-Xilene C_8H_{10}	500–1000	»
Ossido di carbonio CO	30–60	mg/m³
Acqua H_2O	14	g/m³

5. *Specifiche tecniche per gli analizzatori.*

5.1. *Analizzatori per il biossido di zolfo.*

Campo di misura	0–1000	ug/m³
Rumore di fondo		
R_0	≤ 5	»
R_{80}	≤ 5	»
Limite di rivelabilità	≤ 10	»
Concentrazione di biossido di zolfo nella atmosfera campione per le prove di interferenza	250	»
Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente	± 10	»
Equivalente di interferenze totale	± 30	»
Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ_{12}	± 10	»
Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ_{24}	± 10	»
Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM_{20}	± 20	»
Variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura, VM_{80}	± 20	»
Tempo di ritardo	≤ 120	sec
Tempo di salita	≤ 90	sec
Tempo di discesa	≤ 90	sec
Precisione al 20% del campo di misura, P_{20}	± 10	ug/m³
Precisione a 80% del campo di misura, P_{80}	± 15	»

5.2. *Analizzatori per il biossido di azoto* (1).

Campo di misura	0–1	ppm
Rumore di fondo		
R_0	≤ 0,005	»
R_{80}	≤ 0,005	»
Limite di rivelabilità	≤ 0,010	»
Concentrazione di NO_2 nella atmosfera campione per le prove di interferenza	0,1	»
Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente	± 0,010	»
Equivalente di interferenza totale	± 0,020	»
Variazione del segnale di zero per 12 ore VZ_{12}	± 0,010	»
Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ_{24}	± 0,020	»
Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM_{20}	± 0,010	»
Variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura, VM_{80}	± 0,010	»
Durata del ciclo di misura per gli analizzatori differenziali	≤ 120	sec
Tempo di risposta per gli analizzatori continui	≤ 120	»

Tempo di salita per gli analizzatori continui	≤ 90	sec
Tempo di discesa per gli analizzatori continui	≤ 90	»
Precisione al 20% del campo di misura, P_{20}	± 0,010	ppm
Precisione a 80% del campo di misura, P_{80}	± 0,015	»

---

(1) Gli analizzatori automatici a chemiluminescenza eseguono la misura di *NO* e quella di NO_2 dopo riduzione catalitica di NO_2 a *NO*. La concentrazione di NO_2 viene calcolata per differenza tra le due misure; per tale motivo nelle specifiche tecniche le concentrazioni sono state espresse in ppm; per avere la concentrazione di *NO* in ug/m³ a 25°C e a 1013 millibar occorre moltiplicare per il fattore 1880.

Nel caso degli analizzatori differenziali, come per esempio quelli a chemiluminescenza, le specifiche tecniche riportate sopra devono essere rispettate per ciascuno dei due parametri misurati.

La misura di NO_2 per differenza tra quella di NO_2 e quella di *NO* è influenzata da una imprecisione tanto maggiore quanto più elevata è la concentrazione di *NO* rispetto a quella di NO_2.

5.3. *Analizzatori per l'ozono.*

Campo di misura	0–500	ug/m³
Rumore di fondo		
R_0	≤ 5	»
R_{80}	≤ 5	»
Limite di rivelabilità	≤ 10	»
Concentrazione di ozono nella atmosfera campione per le prove di interferenza	200	»
Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente	± 5	»
Equivalente di interferenza totale	± 15	»
Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ_{12}	± 5	»
Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ_{24}	± 5	»
Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM_{20}	± 10	»
Variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura, VM_{80}	± 10	»
Tempo di ritardo	≤ 120	sec
Tempo di salita	≤ 90	»
Tempo di discesa	≤ 90	»
Precisione al 20% del campo di misura, P_{20}	± 10	ug/m³
Precisione a 80% del campo di misura, P_{80}	± 15	»

5.4. *Analizzatori di ossido di carbonio.*

Campo di misura	0-100	mg/m³
Rumore di fondo		
R_0	≤ 0,5	»
R_{80}	≤ 0,5	»
Concentrazione di ossido di carbonio nella atmosfera campione per le prove di interferenza	40	»
Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente	± 0,5	»
Equivalente di interferenza totale	± 1,5	mg/m³
Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ_{12}	± 1,0	»
Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ_{24}	± 1,0	»
Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM_{20}	± 2,0	»
Variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura, VM_{80}	± 2,0	»
Tempo di ritardo	≤ 120	sec
Tempo di salita	≤ 90	»
Tempo di discesa	≤ 90	»
Precisione al 20% del campo di misura, P_{20}	± 2,0	mg/m³
Precisione a 80% del campo di misura, P_{80}	± 3,0	»

5.5. *Analizzatori per gli idrocarburi escluso il metano* (1).

Dato che gli idrocarburi escluso il metano vengono determinati per differenza tra la misura degli idrocarburi totali e quella del metano, le specifiche tecniche riportate di seguito sono relative a ciascuna delle due determinazioni. Le concentrazioni di idrocarburi totali e di metano riportate nelle specifiche sono espresse in ppm di metano; le concentrazioni di idrocarburi escluso il metano, ricavate per differenza ed espresse in ppm di metano, vengono trasformate in microgrammi di carbonio per metro cubo di aria a 25°C e a 1013 millibar moltiplicando per il fattore 490.

Campo di misura	0–10	ppm
Rumore di fondo		
R_0	≤ 0,01	»
R_{80}	≤ 0,01	»
Limite di rivelabilità	≤ 0,02	»
Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ_{12}	± 0,01	»
Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ_{24}	± 0,02	»
Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM_{20}	± 0,01	»
Variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura, VM_{80}	± 0,02	»
Durata del ciclo di misura	≤ 180	sec
Precisione al 20% del campo di misura, P_{20}	± 0,02	ppm
Precisione a 80% del campo di misura, P_{80}	± 0,03	»

(1) Per la stessa definizione dell'inquinante idrocarburi escluso il metano, la misura deve essere ottenuta per differenza. La misura differenziale è influenzata da una imprecisione tanto maggiore quanto più elevata è la concentrazione del metano rispetto a quella degli idrocarburi totali.

Nota 1 - Le specifiche tecniche citate nella presente appendice sono riportate nel punto 5 per i singoli inquinanti e non devono essere confuse con le specifiche indicate dai costruttori per ogni singolo analizzatore. Le specifiche tecniche del punto 5 devono essere intese come i requisiti minimi degli analizzatori da impiegare in sostituzione dei metodi di riferimento.

Nota 2 - Per banda morta si intende l'intervallo entro il quale il segnale inviato al registratore può essere variato senza che il registratore mostri una risposta osservabile.

Nota 3 - Le alterazioni causate da anomalie nella alimentazione elettrica non vengono considerate in questa appendice.

Appendice II

PREPARAZIONE DI ATMOSFERE CAMPIONE

Per la preparazione di atmosfere campione a concentrazione nota di inquinante o di interferente si ricorre a differenti metodi a seconda della natura dell'inquinante o dell'interferente.

1. *Atmosfere campione con concentrazione zero di inquinante e di interferente* (aria di zero).

Per la preparazione di aria a concentrazione zero di inquinante o di interferente si ricorre ad aria pura compressa in bombole, a composizione certificata, disponibile in commercio. Nel caso che non sia disponibile aria di adeguata purezza, si deve ricorrere a un idoneo sistema di purificazione dell'aria compressa in bombole, in grado di eliminare le sostanze indesiderabili.

2. *Atmosfere campione contenenti una concentrazione nota dei seguenti inquinanti o interferenti: ossido di carbonio, biossido di carbonio.*

Queste atmosfere campione sono costituite da miscele di gas compresse in bombole, di composizione nota, disponibili in commercio.

Ogni bombola di gas deve essere fornita di certificato che attesti la concentrazione dell'inquinante o dell'interferente, la data di preparazione della miscela e l'assenza di sostanze indesiderabili. Come gas diluente della miscela deve essere utilizzato l'azoto per le atmosfere campione di ossido di carbonio, e aria o azoto per quelle di biossido di carbonio.

Nel caso delle miscele contenenti ossido di carbonio il riduttore della bombola non deve essere costruito in ottone.

3. *Atmosfere campione contenenti una concentrazione nota dei seguenti inquinanti o interferenti: ossido di azoto, metano, butano*

Queste atmosfere campione possono essere preparate a partire da miscele di gas compresse in bombole, a composizione nota, mediante diluizione della miscela stessa con aria di zero di cui al punto 1.

Ogni bombola deve essere fornita di certificato che attesti la concentrazione dell'inquinante o dell'interferente, la data di preparazione della miscela e l'assenza di sostanze indesiderabili.

Come gas di preparazione della miscela deve essere utilizzato azoto. Il riduttore di pressione della bombola deve essere costruito in acciaio e il sistema di diluizione del gas per la preparazione delle atmosfere campione deve essere in vetro o in TPFE.

Per la preparazione di atmosfere campione a concentrazione nota di inquinante o interferente occorre mescolare in una camera di miscelazione (o in più camere poste in serie) una portata nota e costante di gas proveniente dalla bombola, q_b, con una portata nota e costante di aria di zero, q_o.

Uno schema di sistema di diluizione è riportato come esempio nella figura 4.

La concentrazione dell'inquinante o dell'interferente nella atmosfera campione si calcola nel modo seguente:

$$C = \frac{C_b \cdot q_b}{q_b + q_o}$$

dove:

C e la concentrazione dell'inquinante o interferente nella atmosfera campione, in ug/m³;

C_b è la concentrazione dell'inquinante o interferente nella miscela di gas contenuta nella bombola, in ug/m³;

q_b è la portata del gas proveniente dalla bombola, espressa in ml/min;

q_o e la portata dell'aria di zero, espressa in ml/min.

Le portate dei gas devono essere misurate con rotametri di precisione. Nel caso di portate molto basse (per esempio inferiori a 50 ml/min) è preferibile misurare le portate dei gas in modo discontinuo con un flussimetro a bolla di sapone.

Variando le portate q_b e q_o è possibile avere atmosfere campione con differenti concentrazioni di inquinante o interferente.

4. *Atmosfere campione contenenti una concentrazione nota dei seguenti inquinanti o interferenti: biossido di zolfo, solfuro di idrogeno, ammoniaca, biossido di azoto.*

Queste atmosfere campione possono essere preparate per mezzo di tubi a permeazione.

I tubi a permeazione sono costituiti da cilindretti di materiale in tutto o in parte permeabile da parte dell'inquinante o interferente, riempiti parzialmente con la sostanza pura allo stato liquido. Il tubo a permeazione viene immerso in una corrente continua di gas di trascinamento che si arricchisce della sostanza permeata.

La velocità di permeazione (quantità di sostanza permeata nell'unità di tempo) dell'inquinante o interferente attraverso le pareti del tubo dipende dalla natura dell'inquinante o interferente, dalla natura del materiale costituente il tubo, dalla superficie della parete permeabile, dalla temperatura e dalla differenza di pressione parziale della sostanza permeata all'interno e all'esterno del tubo. Se il tubo viene mantenuto a temperatura costante in una corrente continua di gas di trascinamento, la velocità di permeazione si mantiene costante.

4.1. *Calibrazione del tubo a permeazione.*

Ogni tubo a permeazione deve essere accuratamente calibrato mantenendolo a temperatura costante (± 0,01 °C) in un idoneo termostato attraversato da una corrente continua di un gas di trascinamento (azoto) per diversi giorni e pesandolo a intervalli di tempo

Per la calibrazione introdurre il tubo a permeazione in un termostato (± 0,01°C) attraverso il quale passa una corrente di azoto anidro e puro, per un periodo di tempo sufficiente (da un giorno a una settimana) per poterne apprezzare la variazione di peso. La temperatura del termostato (25–45 °C) va scelta in funzione della velocità di permeazione desiderata. Prelevare quindi il tubo e pesarlo con una precisione di 0,05 mg o migliore; introdurre di nuovo il tubo nel termostato per un certo periodo di tempo, da un giorno a una settimana (la differenza di peso tra due successive pesate deve essere almeno 1 mg); prelevare il tubo e pesarlo e quindi introdurlo di nuovo nel termostato.

La velocità di permeazione del tubo è data da:

$$V_p = \frac{-(M_1 - M_0)}{t} \cdot 10^3$$

dove:

V_p è la velocità di permeazione del tubo in ug/min;

M_1 è il peso del tubo alla fine del periodo di calibrazione, in mg;

M_0 è il peso del tubo all'inizio del periodo di calibrazione, in mg;

t è la durata del periodo di calibrazione, in minuti.

Ripetere le operazioni di calibrazione del tubo finché i valori di V_p non differiscono più di 5%.

Il tubo a permeazione calibrato deve essere impiegato per la preparazione delle atmosfere campione alla stessa temperatura utilizzata per la calibrazione.

Il tubo a permeazione calibrato deve essere conservato nel termostato in corrente continua del gas di trascinamento; per prolungarne la vita la temperatura del termostato può essere abbassata purché venga riportata al valore di calibrazione almeno 24 ore prima della preparazione delle atmosfere campione. Se il tubo non deve essere utilizzato per un periodo di tempo molto lungo, può essere conservato in un recipiente contenente un disidratante, mantenuto a 5 °C; in tal caso è necessario procedere di nuovo alla sua calibrazione prima che venga utilizzato.

Se il tubo viene conservato in termostato in corrente continua di azoto secco, mantiene costante la sua velocità di permeazione finché la pressione parziale del gas all'interno del tubo si mantiene costante; in pratica finché nel tubo è presente la sostanza allo stato liquido.

4.2. *Preparazione delle atmosfere campione con l'impiego dei tubi a permeazione.*

Introdurre il tubo a permeazione in un termostato mantenuto alla stessa temperatura utilizzata per la calibrazione, attraverso il quale passa una corrente q_1 di azoto puro e secco. Convogliare il gas q_1 in una camera di miscelazione alla quale arriva una corrente di aria pura q_2 (aria di zero di cui al punto 2); la camera di miscelazione deve essere fornita di una uscita per il prelevamento della

atmosfera campione; inoltre deve essere previsto anche uno scarico dell'eccesso di atmosfera campione; durante l'impiego della atmosfera campione occorre controllare che una parte di essa venga sempre scaricata.

Uno schema di sistema per la preparazione di atmosfere campione mediante tubi a permeazione è riportato nella figura 6.

La concentrazione dell'inquinante o dell'interferente nella atmosfera campione si calcola nel modo seguente:

$$C = \frac{V_p \cdot 10^3}{q_1 + q_2}$$

dove:

C è la concentrazione dell'inquinante o interferente nella atmosfera campione, in ug/m³;

V_p è la velocità di permeazione del tubo, in ug/min;

q_1 e la portata del gas di trascinamento del gas permeato, in l/min;

q_2 è la portata dell'aria di diluizione, in l/min.

Atmosfere campione contenenti una concentrazione nota di ozono.

Le atmosfere campione contenenti una concentrazione nota di ozono vengono preparate sottoponendo a irraggiamento *U V* una corrente di aria pura. La concentrazione dell'ozono dipende dal flusso di aria e dalla intensità di irraggiamento e deve essere determinata con il metodo dello ioduro di potassio neutro tamponato.

5.1. *Generatore di ozono e sistema di diluizione.*

La sorgente di ozono consiste di un tubo di quarzo nel quale viene fatta fluire aria pura e secca, sottoposta a irradiazione con una lampada a vapori di mercurio. L'ozono si produce per fotodissociazione dell'ossigeno. La lampada deve essere in grado di generare concentrazioni di ozono nell'intervallo 0,05–1 ppm in una corrente di aria di 5 l/min.

Il dispositivo di generazione dell'ozono e della successiva diluizione è schematizzato nella figura 5. L'intensità della irradiazione è regolata da uno schermo cilindrico a slitta che consente di variare la superficie utile radiante. Ad ogni posizione della slitta corrisponde una determinata concentrazione di ozono nella miscela purché la portata dell'aria sia mantenuta costante.

All'uscita del sistema di diluizione deve essere prevista una camera di miscelazione fornita di due uscite, una per il prelevamento della atmosfera campione e l'altra per lo scarico all'esterno dell'eccesso di atmosfera campione.

5.2. *Determinazione della concentrazione di ozono nella atmosfera campione.*

5.2.1. *Apparecchiature.*

Assorbitori a gorgogliamento del tipo illustrato nella figura 3 *c*;
Pompa aspirante avente le caratteristiche riportate nella appendice 1 punto 5, che permetta una portata di 1,5 l/min; la pompa deve essere dotata di un regolatore di portata che permetta di ottenere portate costanti tra 0,2 e 1,0 l/min.
Rotametro (0–1 l/min) per la misura della portata del gas attraverso l'assorbitore, con una precisione del 2%.
Spettrofotometro per misure di assorbanza a 352 nm, fornito di celle di quarzo aventi un cammino ottico di 10 mm.

5.2.2. *Reattivi.*

5.2.2.1. *Acqua bidistillata.*

L'acqua distillata viene ridistillata in un apparecchio in vetro dopo aggiunta di una piccola quantità di permanganato di potassio e di idrossido di bario. Essa deve essere impiegata per preparare tutte le soluzioni.

5.2.2.2. *Soluzione di assorbimento.*

Sciogliere 13,61 g di fosfato acido di potassio KH_2PO_4, 14,20 g di fosfato bisodico NA_2HPO_4 oppure 35,82 g di fosfato bisodico idrato $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ e 10 g di ioduro di potassio *KI* in acqua bidistillata e portare il volume a 1 litro. La soluzione deve essere lasciata a temperatura ambiente per almeno un giorno prima dell'uso; essa resta stabile per parecchie settimane se conservata in frigorifero in bottiglie di vetro scuro.

5.2.2.3. *Soluzione di iodio* 0,05 *N*.

Sciogliere 5,0 g di ioduro di potassio *KI* e 3,173 g di iodio I_2 bisublimato in circa 10 ml di acqua bidistillata. Trasferire la soluzione in un matraccio tarato da 500 ml e portare a volume con acqua bidistillata. Agitare vigorosamente e lasciare a riposo per almeno un giorno in bottiglia di vetro scuro. Il controllo del titolo della soluzione può essere eseguito per titolazione con una soluzione di tiosolfato 0,05 N o di anidride arseniosa 0,05 *N*, usando salda d'amido come indicatore.

5.2.2.4. *Soluzione diluita di iodio.*

Trasferire 1 ml della soluzione di iodio 0,05 *N* in un matraccio tarato da 100 ml e portare a volume con la soluzione assorbente 5.2.2.2.

5.2.3. *Curva di taratura.*

Preparare la curva di taratura come segue: trasferire 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ml della soluzione di iodio 5.2.2.3. in matracci tarati da 25 ml e portare a volume con la soluzione assorbente 5.2.2.2. Agitare e misurare le assorbanze delle soluzioni alla lunghezza d'onda di 352 nm in celle da 10 mm usando come riferimento la soluzione assorbente. Riportare in un diagramma in ordinate i valori di assorbanza misurati e in ascisse i corrispondenti valori di concentrazione espressi come ug di ozono contenuti in 10 ml di soluzione finale, tenendo conto che:

$$\text{Conc. di } O_3, \text{ ug/10 ml} = 9{,}6 \; 10^3 \; N \; V_s$$

dove:

N è la normalità delle soluzione di iodio diluita (5.10⁴);

V_s sono i volumi della soluzione diluita di iodio portati a 25 ml con la soluzione assorbente.

5.2.4. *Procedimento.*

Mettere in funzione il sistema di generazione di ozono misurando la portata dell'aria attraverso il generatore stesso e accendendo la lampada *U V* almeno 10 minuti prima di iniziare la misura della concentrazione di ozono.

Montare la linea di prelievo nell'ordine seguente:

Rotametro

Assorbitore

Pompa con regolatore di portata.

Collegare l'ingresso della linea di prelievo con l'uscita della camera di miscelazione del sistema di generazione di ozono; tutti i tubi di collegamento devono essere in PTFE.

Introdurre nell'assorbitore 10 ml di soluzione assorbente 5.2.2.2. e regolare la portata del gas attraverso l'assorbitore a circa 0,5 l/min, assicurandosi che una parte della atmosfera campione venga scaricata attraverso l'apposita uscita. Proseguire il campionamento per circa 10 minuti prendendo nota della durata del prelievo con un contaminuti. Al termine del prelievo trasferire la soluzione nella cella dello spettrofotometro e misurare l'assorbanza usando come riferimento la soluzione assorbente. Determinare la concentrazione di ozono nella soluzione, in ug/10 ml, mediante la curva di taratura 5.2.3.

La concentrazione di ozono nella atmosfera campione è data da:

$$C_{O_3} = \frac{C_{O_3\,sol} \cdot 10^3}{q \cdot t}$$

dove:

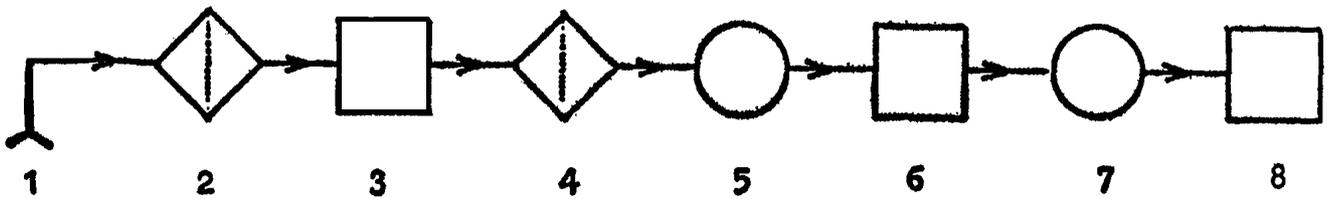
$C_{O_3 sol}$ è la concentrazione di ozono nella soluzione in ug/10 ml;

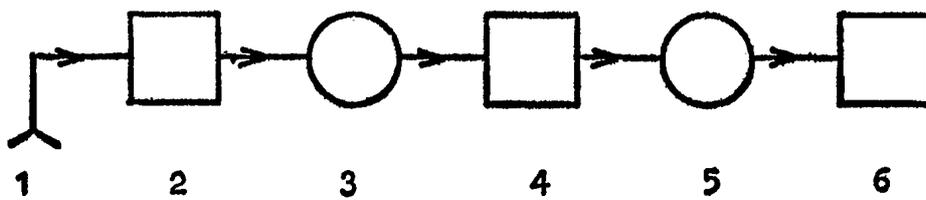
C_{O_3} è la concentrazione di ozono nella atmosfera campione in ug/m³;

q è la portata della atmosfera campione attraverso l'assorbitore misurata dal rotametro, espresso in l/min;

t è la durata del campionamento in minuti.

Ripetere la determinazione dell'ozono nella atmosfera campione per ogni posizione della slitta che regola l'intensità di irradiazione.

LINEA DI PRELIEVO

1) ingresso dell'aria
2) prefiltro
3) assorbitore
4) filtro di protezione
5) regolatore di portata
6) pompa aspirante
7) flussimetro
8) contatore volumetrico

SCHEMA A - Prelievo di campioni di inquinanti mediante soluzione assorbente.

1) ingresso dell'aria
2) filtro e portafiltro (fig. 2)
3) regolatore di portata
4) pompa aspirante
5) flussimetro
6) contatore volumetrico

SCHEMA B - Prelievo di campioni di inquinanti per filtrazione dell'aria.

Figura 1

SUPPORTO PER FILTRAZIONE

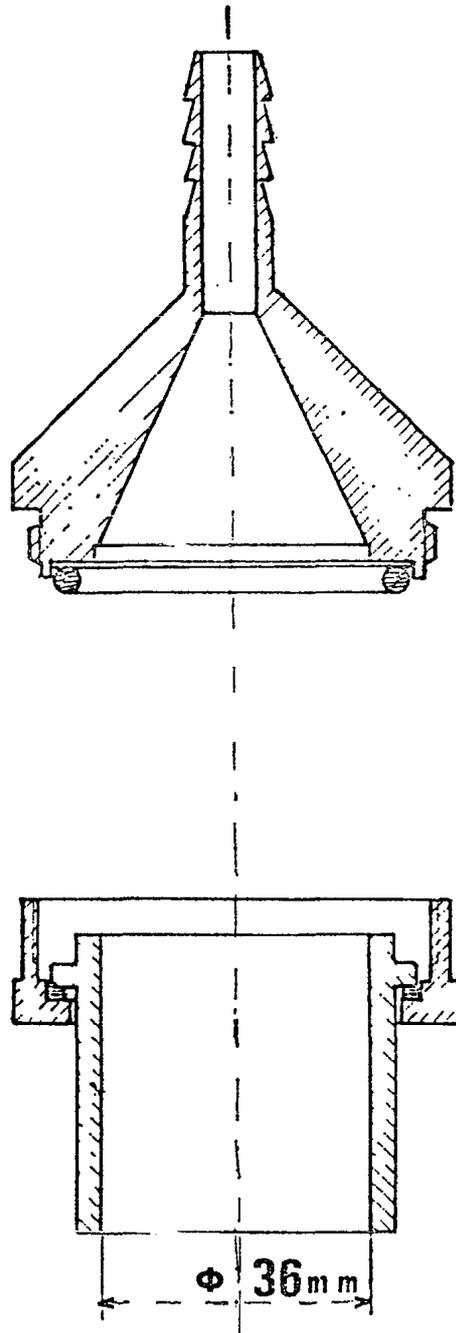



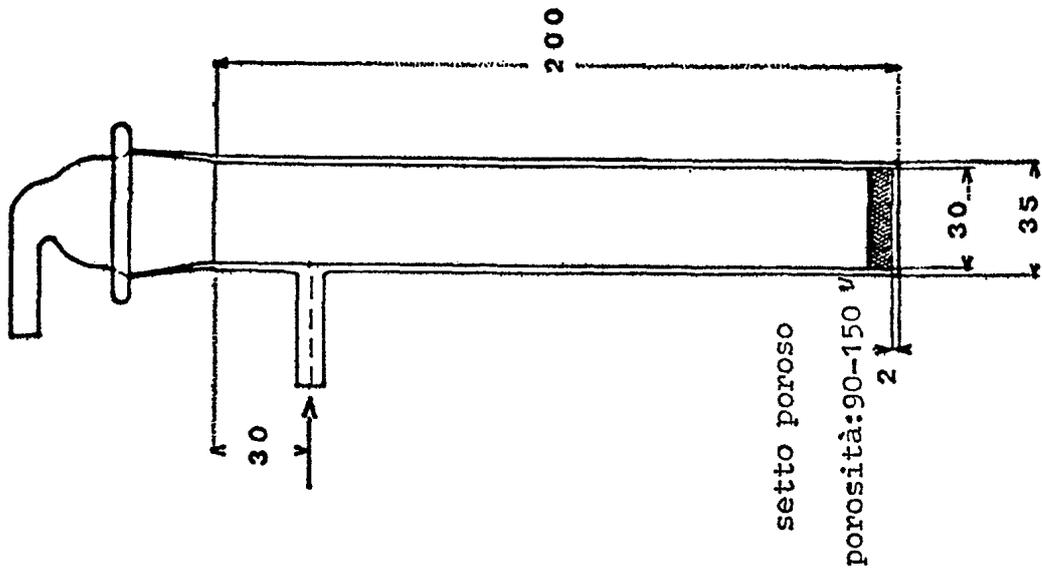
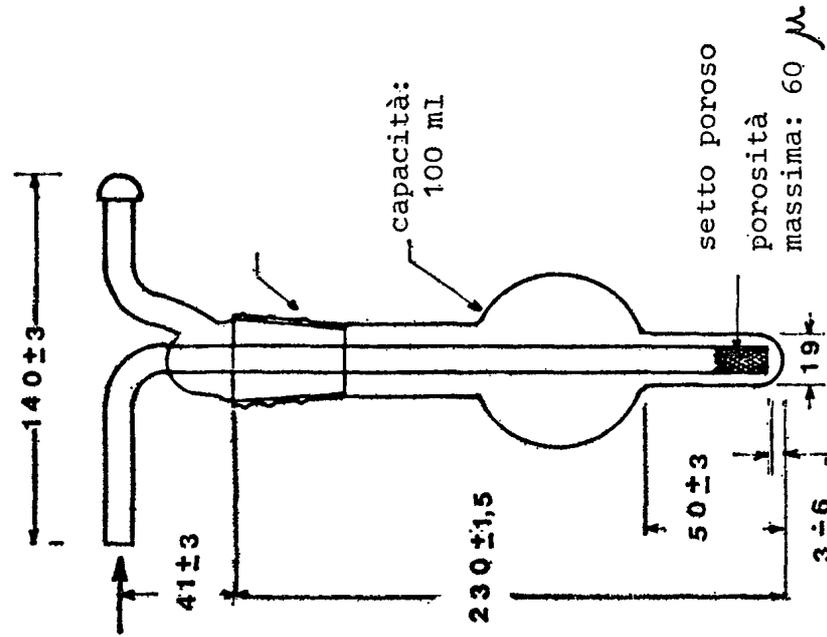
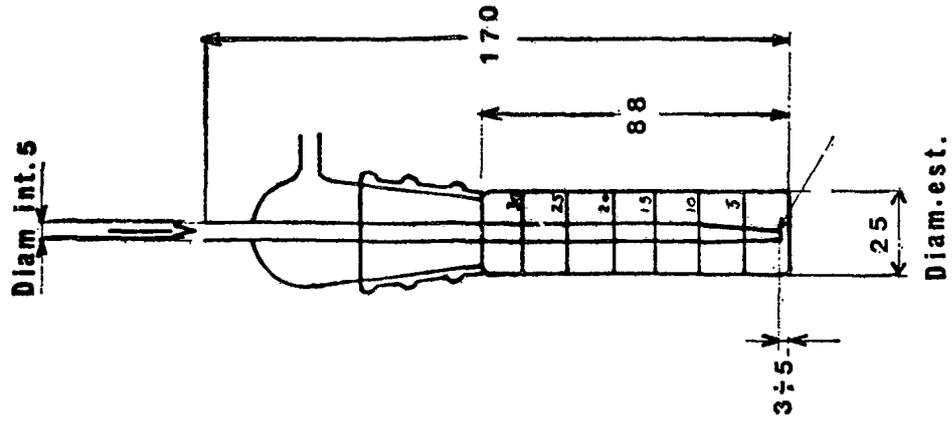
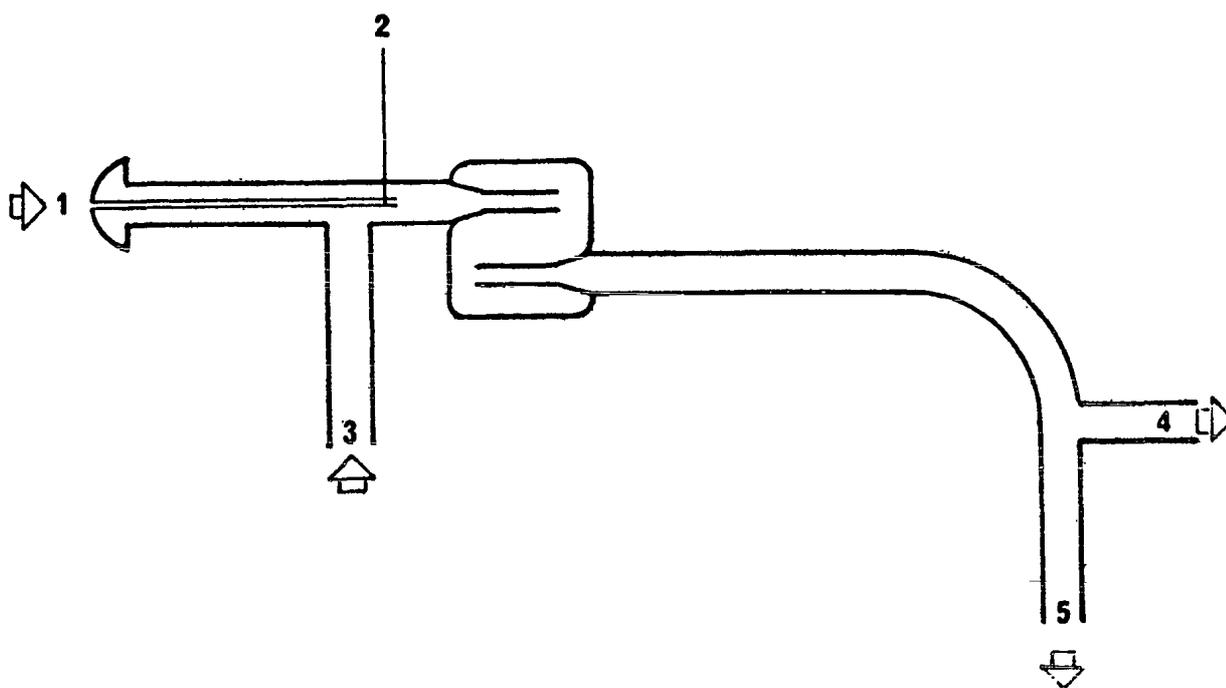
Figura 2

ASSORBITORI A GORGOGLIAMENTO
200
30
35
30
2
setto poroso
porosità:90–150 υ
modello A
140±3
41±3
230±1,5
50±3
3÷6
19
capacità:
100 ml
setto poroso
porosità
massima: 60 μ
modello B
170
88
Diam.int.5
25
Diam.est.
3÷5
modello C

Figura 3

SCHEMA DI UN SISTEMA DI DILUIZIONE DI GAS A CONCENTRAZIONE NOTA, COMPRESSI IN BOMBOLE

1) Ingresso del gas da diluire

2) Apertura avente un diametro di 0,5 mm

3) Ingresso del gas diluente

4) Uscita del gas diluito

5) Scarico del gas diluito in eccesso

Figura 4

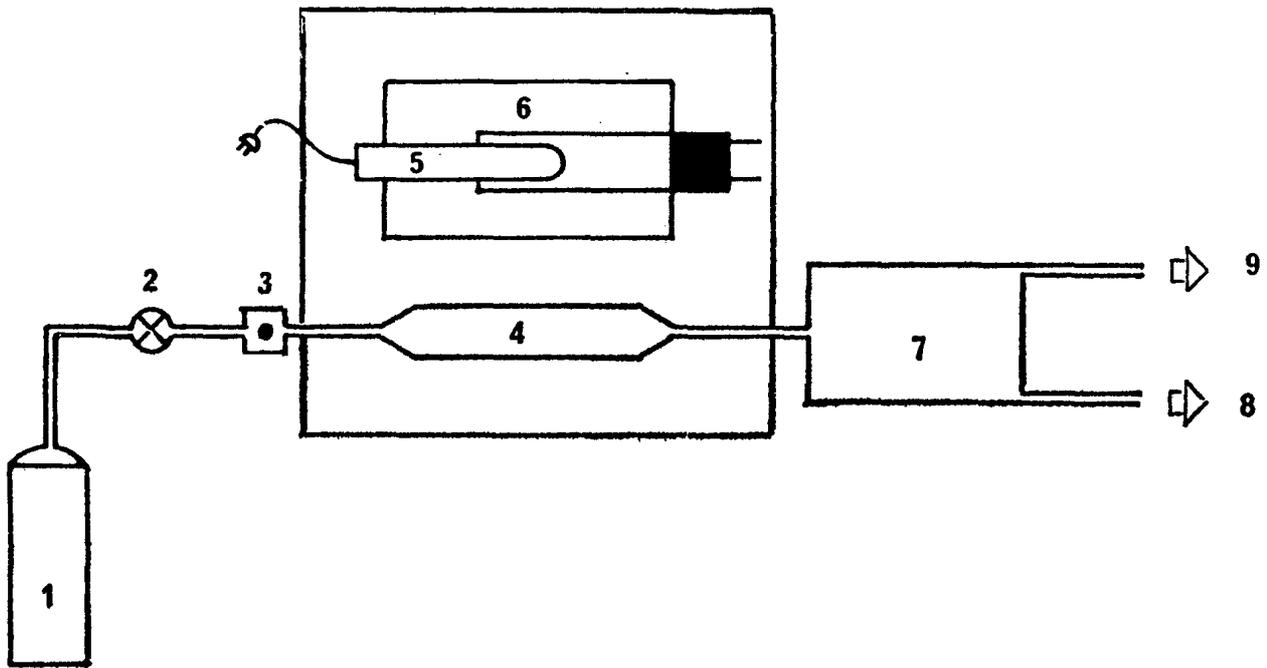
SCHEMA DI UN SISTEMA PER OTTENERE ATMOSFERE CAMPIONE CONTENENTI OZONO

1) Bombola di aria pura
2) Regolatore di portata
3) Rotametro
4) Tubo di quarzo
5) Lampada U. V.
6) Schermo a slitta
7) Camera di miscelazione
8) Uscita per l'analizzatore o per l'assorbitore
9) Scarico dell'eccesso di atmosfera campione

Figura 5

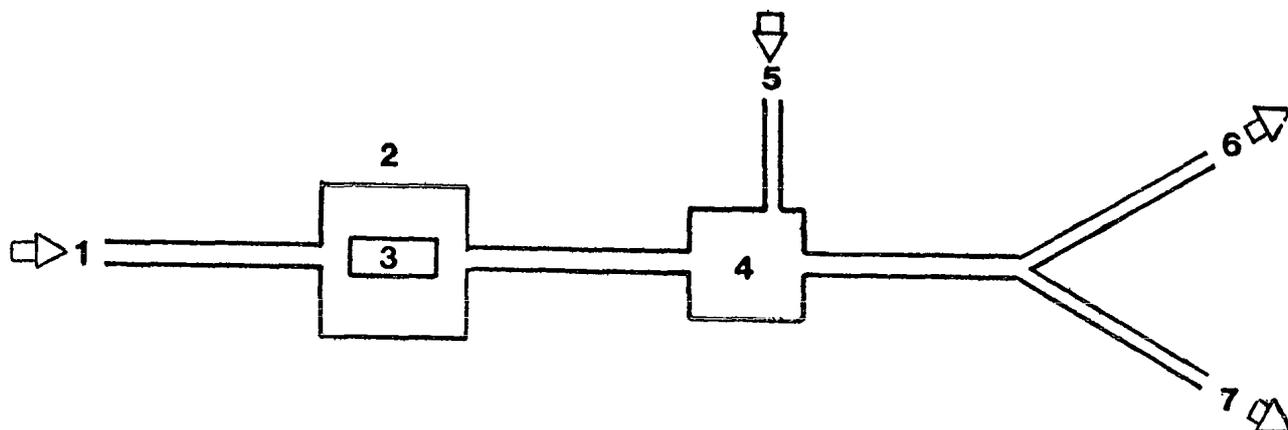
SCHEMA DI UN SISTEMA PER OTTENERE ATMOSFERE CAMPIONE MEDIANTE L'USO DI TUBI A PERMEAZIONE

1) Entrata dell'azoto
2) Camera termostatata
3) Tubo a permeazione
4) Camera di miscelazione
5) Ingresso dell'aria di diluizione
6) Uscita dell'atmosfera campione per l'analizzatore
7) Scarico dell'eccesso di atmosfera campione

Figura 6

(2071)

ERNESTO LUPO, *direttore*
VINCENZO MARINELLI, *vice direttore*
DINO EGIDIO MARTINA, *redattore*
FRANCESCO NOCITA, *vice redattore*

(4651060/3) Roma - Ist. Poligr. e Zecca dello Stato - S.

(c. m. 411200831450)

Prezzo L. 1.000